

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЯ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ – НОВЫЙ МЕТОД В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В.Н.Музгин, Н.Н.Емельянова, А.А.Пупышев

620002, г. Екатеринбург

Уральский государственный технический университет

4

В работе рассмотрено развитие, особенности используемой аппаратуры, аналитические возможности и применение метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS).

Музгин Владимир Николаевич - заведующий кафедрой "Физико-химические методы анализа" Уральского государственного технического университета, доктор химических наук, профессор.

Область научных интересов: аналитическая химия, спектральные методы анализа.

Автор более 300 работ, 20 авторских свидетельств, монографии "Аналитическая химия ванадия".

Емельянова Наталья Николаевна - аспирант кафедры физико-химических методов анализа УГТУ-УПИ.

Область научных интересов: масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.

Пупышев Александр Алексеевич - доктор химических наук, профессор кафедры "Физико-химические методы анализа" Уральского государственного технического университета

Область научных интересов: методы атомной спектроскопии, исследование термохимических процессов в спектральных источниках, элементный и структурный анализ.

Автор более 160 печатных работ.

1. Введение

В 1983 г. на ежегодной Питтсбургской конференции по аналитической химии и прикладной спектроскопии был представлен первый коммерческий прибор ICP-MS, вызвавший огромный интерес к этой технике. Выставленный прибор был основан на использовании квадрупольного масс-анализатора низкого разрешения в качестве детектора ионов, образующихся в индуктивно-связанной плазме. К 1986 году уже было выпущено приблизительно 50 таких приборов. Несмотря на их высокую стоимость (более 200000 \$), в 1992 году работало уже более 500 спектрометров и их число постоянно увеличивается. Новый тип приборов ICP-MS, основанных на применении масс-спектрометрии высокого разрешения с магнитным сектором и двойной фокусировкой появился на рынке в 1988 году. В настоящее время в мире работает свыше тысячи масс-спектрометров с индуктивно-связанной плазмой, и только около десятка - в России. Крупнейшими производителями приборов ICP-MS являются фирмы Perkin Elmer (США) и VG Elemental (Великобритания). Кроме того, на рынке приборов появилось более десяти фирм (см. таблицу), которые выпускают и продают приборы ICP-MS.

Таблица 1

Фирмы-производители ICP-MS-спектрометров

Фирма	Прибор	Тип масс-фильтра
Finnigan MAT	ELEMENT	Маг. сектор
Finnigan MAT	SOLA	Квадруполь
Fisions Instr. Inc.	Genesis	Квадруполь
Fisions Instr. Inc.	PlasmaQuadIII	Квадруполь
Fisions Instr. Inc.	PlasmaTrace II	Маг. сектор
Hewlett Packard	HP 4500	Квадруполь
JEOL USE	IMS-PLASMA X2	Маг. сектор
Perkin Elmer Sciex	ELAN 6000	Квадруполь
SpectroAnalytical Instr.	Spectromass 2000	Квадруполь
Thermo Jarrel Ash.	Quadriion	Квадруполь
Varian Associates	UltraMass 700	Квадруполь
LECO	Renaissance	Время-пролетн.
Thermo Jarrel Ash.	POEMS	Квадр.+оптич.

1. История метода

Впервые безэлектродный высокочастотный индуктивный разряд в аргоне, называемый сейчас индуктивносвязанной плазмой (ICP), был предложен как источник возбуждения спектров для атомно-эмиссионной спектроскопии (AES) (сейчас часто называют оптической эмиссионной спектроскопией - OES) в 1962 г. Но только к середине 70-х годов был налажен выпуск коммерческих приборов ICP-AES. К середине 80-х годов метод ICP-AES занял одно из первых мест среди самых чувствительных, эффективных и массовых методов аналитической химии. Довольно длительный период развития обусловлен совершенствованием горелки, высокочастотного (ВЧ) генератора и регистрирующей системы, что и позволило в конечном счете снизить пределы обнаружения (ПрО) на 3-5 порядков величины (вплоть до 0,1–100 мкг/мл), повысить точность определений и существ-

венно упростить технику измерений. Общее число установленных приборов ICP-AES во всем мире к настоящему времени превысило 10000. Характерной особенностью ICP является хорошая стабильность, простота ввода пробы, большая интенсивность как дуговых, так и особенно искровых линий практически всех элементов¹⁾.

Высокая эффективность ионизации и относительная простота фонового ионного спектра, несомненно, послужили причиной применения ICP в качестве источника ионов в масс-спектрометрии. Необходимо отметить, что электрические разряды использовались как источники ионов с самых первых дней появления масс-спектрометрии (1913) [1], а принципы масс-спектрометрии с плазмой были описаны в работах O'Halloran [2] и A.Gray [3-5]. Идея ввода ионов из высокотемпературной плазмы при атмосферном давлении ($P=1,01 \cdot 10^5$ Па) в масс-спектрометр, в котором поддерживается высокий вакуум (0,01 Па), была задумана и

¹⁾ В предыдущем номере журнала "Аналитика и контроль" представлена цветная вкладка, характеризующая ПрО элементов в методе ICP-AES и рекомендуемые спектральные линии.

осуществлена A.Gray [4,5], использовавшим капиллярную дуговую плазму. ICP как источник ионов впервые использовали R.Houk с сотрудниками (университет штата Айова) и группа под руководством A.Gray в институте геологических наук (университет Surrey) в Великобритании. В первых работах обеих групп [6,7] было отмечено образование холодного "граничного слоя" на конусном пробоотборнике (из-за его малой апертуры). Большое отверстие в пробоотборном конусе впервые применила третья группа в Канаде (D.Douglas), использовавшая в качестве источника ионов низкотемпературную микроволновую плазму (MIP) [8].

Метод ICP-MS был разработан и развивался спектроскопистами одновременно в трех странах: США (Ames Laboratory и университет штата Айова) [6,9,10], Канаде (фирма Sciex) [8,11], Великобритании (университет Surrey) [7,12,13]. Сопряжение источника ионов на основе ICP и масс-анализатора квадрупольного типа позволило создать прибор, обеспечивающий элементный и изотопный анализ растворов с пределом обнаружения до 0,05 нг/мл для многих элементов.

Метод ICP-MS характеризуется взрывным периодом развития, т.е. очень коротким временем с момента появления первых работ и выпуском первых коммерческих приборов с впечатляющими аналитическими характеристиками. Область применения этого метода неуклонно расширяется, одновременно наблюдается почти экспоненциальный рост числа публикаций по этому вопросу.

В настоящее время масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) является

одним из самых быстро развивающихся масс-спектрометрических методов элементного и изотопного анализов. Такие достоинства метода, как экспрессность анализа, многоэлементность, низкие ПрО, большой линейный динамический диапазон, высокая степень автоматизации прибора, обеспечивают широкое применение ICP-MS в различных областях науки, производства, охраны природы и т.д. (см. Приложение). Выходит большое количество статей, монографий и сборников [14-17], обзоров [18-21], проводятся многочисленные конференции. К сожалению, на русском языке литература по данному вопросу практически отсутствует [22-27].

2. ICP-MS : сущность метода и принцип работы прибора

В ICP-MS можно выделить следующие основные узлы (рис. 1): 1. Устройство ввода пробы – чаще всего здесь применяют распылитель жидкой пробы (раствора); 2. Плазменная горелка; 3. Интерфейс, состоящий из двух металлических конусов; 4. Система ионных линз, фокусирующая ионный поток; 5. Квадрупольный масс-анализатор, выделяющий в данный момент времени из общего ионного потока ионы с заданным отношением массы m_i к заряду z (m_i/z); 6. Детектор ионов – как правило, это вакуумный электронный умножитель, который может работать в счетном или аналоговом режиме.

Обычно исследуемые растворы вводятся в виде аэрозоля в центральный канал плазменного факела. В плазме происходит их эффективное испарение, диссоциация большинства

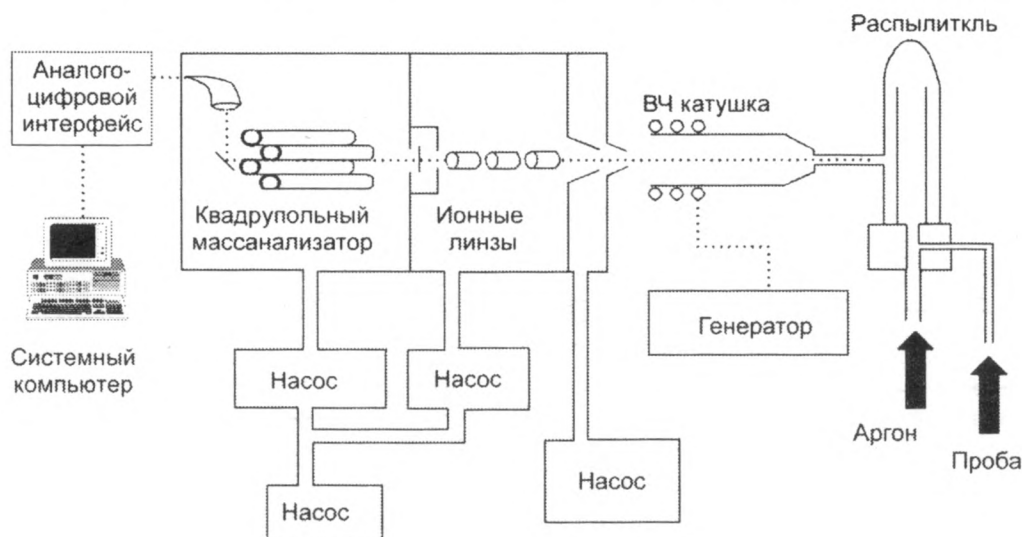


Рис. 1. Принципиальная блок-схема масс-спектрометра ELAN 5000.

соединений, атомизация элементов и ионизация атомов. Образующиеся ионы экстрагируются из плазмы через отверстие пробоотборника и увлекаемые газодинамическим потоком попадают в вакуумную камеру, где после фокусировки ионно-оптической системой и разделения по массам (m/z) квадрупольным масс-анализатором детектируются электронным умножителем.

Рассмотрим подробнее работу и особенности отдельных узлов прибора.

2.1. Распылители

Первый этап анализа любой пробы с помощью ICP-MS – это введение ее в горелку. В принципе, проба может быть твердой, жидкой или газообразной. Введение пробы в жидком состоянии дает существенные преимущества: однородность растворов, высокую стабильность подачи пробы, простоту приготовления образцов для градуирования. Системы подачи растворов в плазму разряда должны обеспечивать получение стабильного во времени потока мелкодисперсного аэрозоля с малым количеством паров растворителя, работать при относительно небольшом расходе распыляющего газа, иметь минимально возможный эффект памяти, не вносить заметный вклад в общую погрешность анализа.

Общепринят способ введения пробы в ICP с помощью пневматических распылителей концентрического или поперечно-поточного (углового) типа. В обоих типах распылителей используют тонкие капилляры для повышения линейной скорости газа, поскольку плазма устойчиво работает при сравнительно низких расходах распыляющего газа (не более 1,3-1,5 л/мин), что значительно меньше, чем в пламенной фотометрии или атомноабсорбционной спектроскопии (6-10 л/мин). Повышение стабильности работы распылителей достигается принудительной подачей раствора с помощью перистальтического насоса [28].

Наиболее часто в методе ICP-MS используют поперечно-поточные распылители. Их действие основано на принципе пульверизатора, когда распыляющий пробу поток газа (аргон) через горизонтальный капилляр диаметром ~0,3 мм проходит над верхним срезом вертикально расположенного пробоподающего капилляра диаметром ~0,25 мм. Создаваемое данным потоком аргона разрежение вызывает вытягивание жидкости в верхнюю часть вертикального

капилляра, где она разбивается на мелкие капли.

К распылителям концентрического типа относится распылитель Майнхарда. Большая вероятность засоления – основной недостаток таких распылителей в ICP-MS-анализе и причина постоянного интереса к применению других типов распылителей.

Для анализа с использованием данных пневматических распылителей требуется, как правило, 2-10 мл раствора (обычный расход пробы 1 мл/мин), содержащего аналит в концентрации, по крайней мере, 10 мкг/л, что соответствует нанограммовым количествам анализируемого вещества. Пневматические распылители – наиболее удобные, но не самые эффективные устройства. Основная масса распыленного раствора пробы (~98 %), представленная частичками аэрозоля большого диаметра, остается в конденсационной камере и стекает в дренаж. Эффективность использования пробы при пневматического распылении не превышает 1,5-2,5 %.

Получение аэрозоля пробы с помощью ультразвука (УЗ) использовали уже в одной из первых работ по анализу с ICP [29]. В этом способе раствор пробы распыляли ультразвуковым излучателем, работающим на частоте в несколько МГц. Получаемый аэрозоль имеет значительно меньшую дисперсность (средний размер капель 2-5 мкм), чем в случае вышеописанных пневматических распылителей, и поэтому доставляется в плазму со скоростью, по крайней мере, на порядок большей, без соответствующего увеличения потока газа. Поэтому, в принципе, достижимы более низкие пределы обнаружения, особенно в пробах с простой матрицей (вода или растворы проб после отделения от матрицы). Действительно, ПрО, полученные для разбавленных водных растворов, на порядок ниже, чем с пневматическими распылителями. К сожалению, УЗ-распылитель практически не пригоден для анализа образцов с высокой концентрацией растворенного твердого вещества, так как увеличивается матричная нагрузка на систему и в плазму подается большее количество растворителя, что вызывает охлаждение плазмы и рост интенсивности фоновых пиков.

Удаление большей части растворителя из потока аэрозоля обеспечивается различными системами десольватации и дает эффект концентрирования аналита в аэрозоле, уменьшает количество паров растворителя, поступающего в плазму. Простейший прием – это охлаждение

распылительной камеры, что увеличивает количество сконденсировавшихся паров растворителя и несколько уменьшает размер капель аэрозоля. В сочетании с ультразвуковым распылением обычно используется мембранный десольватор, в котором пары растворителя удаляются через пористую тефлоновую мембрану. Применение десольваторов снижает ПрО, но повышает "память" системы, что требует увеличения времени промывки, и часто ухудшает стабильность регистрируемых сигналов.

Пневматический распылитель прямой инъекции (DIN) обеспечивает подачу образца непосредственно в центральный канал плазмы с помощью газового потока высокого давления без использования распылительной камеры. Преимуществом распылителя такого типа является возможность анализа очень малых объемов проб и практическое отсутствие эффекта памяти, т.е. элементы типа Hg, которые очень плохо отмываются, могут в этом случае легко определяться с помощью ICP-MS [30,31].

Для анализа малых объемов растворов, улучшения пределов обнаружения применяют микроконцентрический распылитель (MCN) [32,33]. Этот пневмораспылитель с очень тонким капилляром, устанавливаемый в обычную распылительную камеру, обеспечивает высокое давление, но очень малый расход подающего газа.

Применение более эффективных методов ввода проб, таких как генерирование летучих соединений (гидридов, оксидов, карбониллов, металлоорганических соединений и др.), лазерная абляция при анализе твердых проб, электротермическое испарение и др., позволяет уменьшить количество пробы, используемой при анализе в 10-100 раз, значительно снизить ПрО (см. п. 3.3).

2.2. Высокочастотная плазма – эффективный источник ионов

Полученный с помощью распылителя аэрозоль струей распыляющего газа подается по центральной трубке в плазменную горелку, аналогичную тем, что используются в ICP-AES. Горелка представляет собой сборку из трех концентрически расположенных кварцевых трубок (рис.2). Открытый конец горелки окружен индуктором (несколько витков медной трубки, охлаждаемой водой либо газом), на который подается напряжение от генератора высокой частоты (27,12 или 40,68 МГц). После принудительной ионизации рабочего газа (Ar) с помощью

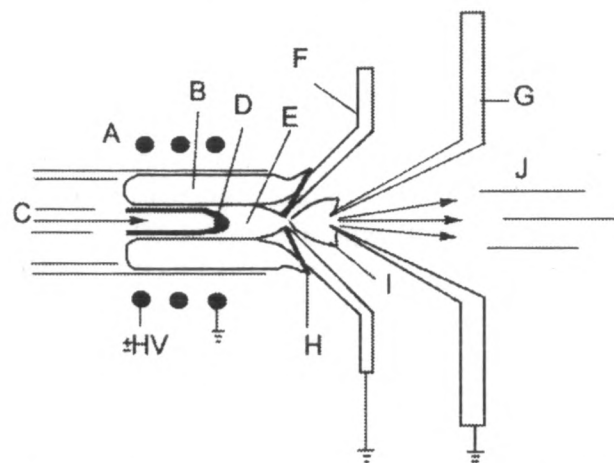


Рис. 2. Схема горелки и интерфейса в методе ICP-MS.

A – ВЧ индуктор; B – горячий внешний тор ICP; C – пробоподающий (центральный) поток аргона; D – зона начального излучения; E – нормальная аналитическая зона; F – сэмплер; G – скиммер; H – холодный граничный слой; I – сверхзвуковая струя между сэмплером и скиммером; J – ионная оптика

дополнительного высокочастотного искрового разряда образуются первичные электроны. Индуцируемое мощным (несколько киловатт) ВЧ генератором магнитное поле заставляет первичные электроны вращаться по замкнутым круговым траекториям внутри кварцевой горелки, т.е. индуцируется вихревое электрическое поле. Силовые линии его представляют собой замкнутые окружности, концентрические с витками индуктора. Вихревой ток электронов ионизирует новые порции поступающего аргона и нагревает газ за счет джоулева тепла, что приводит к дополнительной ионизации газа. При сильном газовом потоке и высокой мощности ВЧ генератора мгновенно формируется самоподдерживающаяся аргоновая плазма в виде тора (плазмоида), температура в котором достигает 10000 К. Расход плазмообразующего газа, подающегося по внешней трубке, составляет обычно 15-20 л/мин; промежуточный поток газа (подается между средней и внешней трубками) – 1 л/мин или отсутствует; поток газа, распыляющего раствор и транспортирующего аэрозоль, – 0,6-1,2 л/мин.

Аэрозоль пробы в потоке распыляющего газа через центральную трубку проходит по внутреннему каналу тора через высокотемпературную зону плазмоида, образуя так называемую "зону первичного испарения" (Д, рис.2). В этой зоне происходит десольватация капель аэрозоля, испарение сухих частиц, диссоциация,

атомизация и, в некоторой степени, ионизация атомов. Непосредственно к этой зоне примыкает нормальная аналитическая зона (Е), в которой излучают ионные линии и элементы пробы находятся преимущественно в виде ионов. Температура этой зоны составляет обычно 6000-8000 К. И, наконец, периферийная часть плазмы (хвост), температура в которой существенно ниже и в которой излучают атомы и молекулы, преимущественно оксиды. Важно отметить, что плазменный факел имеет достаточно большой градиент температур как по диаметру, так и по длине, поэтому при дальнейшем рассмотрении процессов в плазме нужно оперировать некоторыми усредненными значениями температур, характерными для данной локальной зоны плазмы.

На фотографии ICP, полученной при распылении концентрированного раствора иттрия, хорошо видны области излучения атомов иттрия (красное свечение) и его ионов Y^+ (голубое свечение). Последняя соответствует нормальной аналитической зоне Е на рис.2.

В масс-спектрометре с помощью интерфейса отбирается часть плазмы из участка нормальной аналитической зоны, находящегося на расстоянии 2-3 мм от конца первичной зоны. При обычных аналитических условиях состав отбираемой плазмы представляет, в основном, атомарный аргон, плотность которого n_{Ar} можно легко рассчитать по формуле

$$n_{Ar} = 10^6 P/kT, \text{ ат/см}^3,$$

где P – давление, Па (в данном случае атмосферное: $1,01 \cdot 10^5$ Па);

k – $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К;

T – температура, К.

При температуре газа 5000-7000 К плотность атомарного аргона в плазме составляет $1,5-1,0 \cdot 10^{18}$ ат/см³. Плотность ионов аргона существенно ниже, и для чисто аргоновой плазмы расчет по уравнению Саха и экспериментальные данные дают величину порядка $1 \cdot 10^{15} - 1 \cdot 10^{16}$ ион/см³ при температуре 7500 К [21]. Это обусловлено высоким значением потенциала ионизации Ar ($U_{Ar} = 15,76$ эВ) и, следовательно, невысокой степенью его ионизации (~0,04% при $T=7500$ К).

Другими важными компонентами плазмы являются водород и кислород, общая плотность атомов которых при расходе раствора ~1 мл/мин и эффективности 2 % достигает $\sim 3 \cdot 10^{17}$ ат/см³.

Последние образуются при диссоциации (атомизации) молекул воды (растворителя), поступающей в плазму в основном из капелек аэрозоля и, примерно пятая часть - в виде паров из камеры распылителя. Степень ионизации атомов Н и О также невысока (~0,1). Таким образом, можно считать, что плазма состоит практически на 85-99 % из атомарного аргона, остальное – атомарные Н и О (в случае введения водного аэрозоля). Поскольку плазма ICP электрически является квазинейтральной, то концентрация электронов в ней также составляет порядка $1 \cdot 10^{15} - 1 \cdot 10^{16}$ см⁻³ при температуре 7500 К.

Условия в аналитической зоне ICP благоприятны для образования простых однозарядных ионов большинства элементов периодической системы. Для ~60 элементов с потенциалом ионизации менее 8 эВ наблюдается ионизация с эффективностью 90-100 %. Даже металлоиды и неметаллы, для которых потенциалы ионизации составляют 8-10 эВ, ионизируются в довольно значительной степени (As-52 %, В-58 %, I-29 %, Р-33 %, S-14 %, Se-33 %, Si-85 %, Te-66 %). Степень ионизации опускается ниже 10 % для элементов с потенциалом ионизации более 11 эВ (Br-5 %, C-5 %) и до 1 % - с потенциалом ионизации выше 13 эВ (Cl-0,9 %, N-0,1 %). Только семь элементов практически не определяются в ICP-MS: He, H, F, N, Ne, O и Ar: аргон как главный компонент плазмы, Н и О компоненты растворителя, азот поступает в плазму из воздуха, а F, He и Ne имеют потенциалы ионизации больше, чем аргон.

Для элементов, имеющих сумму первого и второго потенциалов ионизации больше 15,76 эВ (первый потенциал ионизации аргона), появление двухзарядных ионов маловероятно и практически эти ионы не наблюдаются. Наименьшую сумму потенциалов ионизации имеют Ba, Sr и легкие редкоземельные элементы (La, Ce, Pr). Однако общая интенсивность двухзарядных ионов этих элементов обычно составляет менее 3 % от уровня их простых однозарядных ионов.

2.3. Интерфейс

Предшествующее обсуждение показало, что ICP - потенциально эффективный источник преимущественно однозарядных ионов большинства элементов. Затруднением, конечно, является тот факт, что плазма работает при атмосферном давлении, в то время как масс-спектрометр требует высокого вакуума (менее

0,01 Па) для разделения и детектирования ионов. Это противоречие разрешается разделением двух зон интерфейсом. Развитие и совершенствование интерфейса ввода ионов оказалось решающим в создании техники ICP-MS.

Функция интерфейса - экстрагировать часть плазмы вместе с ее ионами внутрь вакуумной системы и передавать во вторую вакуумную область по возможности большую часть потока пробы. Экстракция выполняется с помощью металлических водоохлаждаемых конусов (сAMPLера и скиммера), имеющих отверстия диаметром ~1 мм. Скиммер размещается позади сAMPLера на расстоянии ~7 мм и в интерфейсе поддерживается давление ~ 10^2 Па. Не вдаваясь в тонкости процессов транспортировки ионов через интерфейс, отметим следующие особенности его работы.

1. СAMPLер с отверстием захватывает газовый поток плазмы диаметром ~8 мм, что обеспечивает объемную скорость потока газа ~2 л/мин, или ~ 10^{21} ат/с, в котором содержится ионов аргона только ~ 10^{18} ион/с. Если учесть, что распыляющий газ (1 л/мин) в плазме расширяется в ~10-15 раз и смешивается с большим объемом плазмообразующего газа, то получаем, что эффективность работы сAMPLера не превышает 1 %.

2. Адиабатически расширяясь в область низкого давления, газовый поток за отверстием сAMPLера превращается в сверхзвуковую струю, а его температура, характеризующая хаотическое тепловое движение, падает до ~150 К. При этом вероятность столкновения между атомами и ионами в пучке становится пренебрежимо малой.

3. Скорость потока частиц вдоль оси интерфейса определяется как

$$v = (5 k T / m)^{1/2}$$

и для атомов аргона при $T=5000$ К составляет $v \sim 2 \cdot 10^5$ см/с (m – масса частиц). Поскольку образовавшиеся в ICP ионы находятся в потоке, состоящем в основном из атомов аргона, они имеют одинаковую скорость. Расстояние между скиммером и сAMPLером (~7 мм) атомы и ионы проходят за ~3 мкс.

4. Максимальная интенсивность аналитического сигнала достигается при размещении вершины носика сAMPLера на расстоянии 1-2 мм от конца нормальной излучающей зоны (10-15 мм от последнего витка индуктора).

5. Скиммер пропускает в масс-спектрометр только центральную часть сверхзвуковой газовой струи: приблизительно 1 % от входящего в сAMPLер потока.

6. На поверхности скиммера и сAMPLера наблюдается достаточно интенсивное отложение солей компонентов пробы. Это требует регулярной чистки конусов интерфейса, особенно в области отверстий.

7. Вторичный разряд, возникающий внутри интерфейса, многочисленные соударения компонентов газового потока с металлическими поверхностями сAMPLера и скиммера, а также между собой в тонком "оболочечном" слое около отверстий являются основными причинами появления в спектре полиатомных частиц (молекулярных ионов, в том числе оксидов и гидридов) и двухзарядных ионов некоторых элементов.

8. Кинетическая энергия ионов E_i , покидающих скиммер, определяется как

$$E_i = (m_i / m_{Ar}) E_{Ar},$$

где m_i и m_{Ar} – масса i -го иона и масса атома аргона, соответственно; $E_{Ar} = 2,5 k T$ – кинетическая энергия атомов аргона. E_i лежит в довольно узком интервале от 5 до 10 эВ, практически линейно возрастающая с увеличением массы иона.

По существу, интерфейс является высокочувствительным прибором исследования топографии плазмы, и любые пространственные изменения положения пробоотборника в плазме, связанные, например, с изменением скорости или расхода газовых потоков и соответствующим изменением зоны с максимальной концентрацией определяемых ионов относительно сAMPLера, приводят к существенному изменению величины аналитического сигнала. Поскольку ВЧ-плазма испытывает небольшие осцилляции формы и объема с частотой ~300 Гц, обусловленные, в том числе и низкочастотными шумами распылительной системы, то это вносит основной вклад в нестабильность аналитического сигнала. Именно по этой причине погрешность анализа в ICP-MS редко бывает лучше 1-2 %, что заметно уступает ICP-AES.

Отложение солей в отверстия пробоотборника или около него, вызванное образованием нелетучих соединений металлов в относительно холодном застойном газе граничного слоя, остается важной рабочей проблемой. Прогрессивное отложение вещества пробы и интенсивный контакт с высокотемпературным газом ограничивают время жизни сAMPLера и скиммера. Проблема отложений материала пробы на отверстиях, несомненно, лежит в геометрии и рабочих параметрах носика пробоотборника, который управляет формированием граничного слоя. Например, в первых работах по ICP-MS при использовании маленьких отверстий сAMPLера

диаметром ~50 мкм наблюдалось интенсивное отложение солей. Более гладкая обтекаемая коническая сборка и увеличение отверстия сэмплера до 1 мм существенно снижает процесс отложения солей [6]. Но это не исключает необходимости регулярной чистки сэмплера и скиммера.

Желательно, чтобы ионы материала отверстия сэмплера и скиммера не появлялись в масс-спектре. Это необходимо, чтобы можно было определять эти элементы в пробе. Достаточно благоприятен для использования механически легко обрабатываемый никель, имеющий хорошую теплопроводность и температурную устойчивость [34-36]. Наряду с никелем, для изготовления пробоотборных конусов применяются также нержавеющая сталь, платина и медь [6,35,37,38].

Первые попытки использовать большие отверстия для пробоотбора в ICP-MS были неудачными из-за электрического разряда в отверстии сэмплера. Возникновение разряда было обусловлено высоким потенциалом (~100 В) плазмы. Вторичный разряд ("пинч"-разряд) может создавать относительно высокие уровни дважды заряженных ионов, даже для элементов с высоким потенциалом вторичной ионизации. При этом уровень оксидных ионов несколько уменьшается (примерно в 3 раза) [39]. Для устранения вторичного разряда заземляют ВЧ индуктор и используют другие технические приемы [31,40]. В отсутствие вторичного разряда в отверстии сэмплера уровни MO^+ -ионов в масс-спектрах ICP несколько повышаются, но значительно снижаются уровни M^{++} и уменьшается энергетический разброс ионов, в спектрах не появляются ионы материалов сэмплера, значительно возрастает время жизни отверстия.

При наличии вторичного разряда увеличивается как кинетическая энергия ионов, вводимых в масс-анализатор, так и разброс ионов по энергиям. Реальный практический недостаток вторичного разряда - большая трудность и времяемкость по оптимизации напряжения на ионных линзах, которая необходима при переходе от "мокрого" к "сухому" варианту ввода образцов, или при переходе от нормального к "холодному" режиму плазмы.

2.4. Ионная оптика

Система ионных линз служит для сбора, фокусировки и транспортировки ионного пучка

из области интерфейса в масс-анализатор.

В большинстве приборов ионную фокусировку выполняют с помощью устройств, состоящих из нескольких электродов с регулируемым на них напряжением. Обязательными компонентами ионной оптики являются специальная антифотонная линза, которая обеспечивает эффективную экранирующую защиту детектора от попадания в него излучения от плазмы, и линза-"экстрактор", на которую подается отрицательное напряжение (-100+ -200 В).

После интерфейса поступающий в область низкого давления (вторая вакуумная камера) квазинейтральный поток газа с практически одинаковой плотностью электронов и ионов превращается в поток нейтральных атомов и положительных ионов, поскольку электроны очень быстро рассеиваются из-за высокой подвижности. По всей вероятности, процесс потери электронов начинается уже в области интерфейса.

Из-за высокой плотности заряженных частиц в потоке (расчетная величина ионного тока в отверстии скиммера достигает ~1.5 мА) ионный пучок сильно расширяется, причем степень расширения тем больше, чем меньше кинетическая энергия ионов, т.е. чем меньше масса иона. Это ведет к значительным потерям ионов. Особенно сильно данный эффект проявляется при введении в плазму высоких концентраций матричных элементов, так как при этом ионный ток увеличивается. Потери ионов за счет кулоновского расталкивания в ионном пучке происходят для всех типов ионов, но наиболее болезненно это проявляется на интенсивности масс-спектра аналита, так как снижается количество ионов, попадающих в детектор, что ведет к ухудшению пределов обнаружения и снижению точности определений.

В целях улучшения эффективности переноса ионов к детектору (а следовательно, и для улучшения пределов обнаружения) предложены различные изменения в конструкции ионной оптики [41,42].

Если в системе присутствует большое количество матричных ионов, они физически могут "выталкивать" ионы аналита из ионного пучка. Это проявляется в виде ослабления сигнала анализируемых ионов и является результатом того, что в присутствии матрицы количество анализируемых ионов, попадающих в детектор, уменьшается. У приборов ICP-MS с разной конструкцией ионной оптики наблюдается различная сила эффекта матричного влия-

ния.

Напряжения на линзах ионной оптики обычно подбирают экспериментально так, чтобы получить максимальную чувствительность элементов в средней области масс, и в то же время сохранить, насколько возможно, чувствительность к элементам с малыми и большими массами. Но обычно в этом случае чувствительность к тяжелым и легким элементам уменьшается приблизительно на 30 %. Если линзы оптимизируют для элементов с низкой массой, то значительно теряется чувствительность к тяжелым элементам. При настройке ионной оптики для лучшей регистрации ионов с большой массой сильнее теряется чувствительность к легким элементам.

Для повышения чувствительности и уменьшения влияния матрицы была предложена динамически сканирующая линзовая система как функция масс [42], которая реализована в приборе ELAN 6000 (фирма Perkin-Elmer). Описанная в [42] система линз имеет следующие особенности: 1) узкая энергетическая полоса для прохождения ионов, возможность автоматического варьирования напряжения линзы в процессе регистрации ионов различных масс, уменьшение количества матричных ионов; 2) энергетический разброс ионов, попадающих в квадруполь незначителен, это обеспечивает высокое разрешение. Достоинства данной системы: а) простота (чем меньше число линзовых элементов, тем меньше вероятность потери ионов); б) устранение ускорения и торможения ионов, при которых (для большого числа линз) увеличивается пространственный заряд и повышается вероятность коронного разряда; в) простота и воспроизводимость оптимизации. Авторы [42] указывают на улучшение чувствительности в 5 раз при использовании новой системы в случае определения легких элементов в урановой матрице.

2.5. Масс - анализатор

В качестве масс-анализаторов для работы с источником ионов на основе ИСР применяют, в основном, анализаторы квадрупольного типа, впервые предложенные в 1953 г. Такие анализаторы отличаются простотой конструкции, небольшими габаритами, высокой эффективностью пропускания регистрируемых ионов, обеспечивают хорошие аналитические характеристики при невысоком вакууме (до $\sim 7 \cdot 10^{-1}$ Па), а также высокую скорость развертки масс-

спектра.

Квадруполь состоит из четырех параллельных цилиндрических или гиперболических в сечении электродов, соединенных по диагонали, к которым приложено одновременно высокочастотное и постоянное напряжение U_0 :

$$U_0 = U + V \cos \omega t,$$

где U – постоянная составляющая напряжения, V – амплитудное значение переменной ВЧ-составляющей; ω – круговая частота ВЧ-составляющей; t – время. Под влиянием электрического поля квадрупольного конденсатора ионы получают дополнительное ускорение и совершают колебательные движения с различной амплитудой, зависящей от массы иона при данном соотношении U/V . Только ионы с определенным значением m/z , получающие наименьшее ускорение, совершают колебания с ограниченной амплитудой вокруг оси системы и проходят через анализатор. Остальные ионы попадают на стержни квадруполя и нейтрализуются. Развертку спектра масс проводят, одновременно изменяя U и V при сохранении постоянного отношения U/V .

“Резонансные” ионы с определенным значением m/z проходят масс-анализатор и отклоняются на детектор – вторичный электронный умножитель (ВЭУ). Обычно ВЭУ используется в режиме счета импульсов с целью уменьшения ВЧ-фона от масс-спектрометра и ИСР, хотя возможно и аналоговое измерение тока. Детектор чувствителен как к фотонам, излучаемым ИСР и проходящим через сэмплер и скиммер, так и к нейтральным атомам. Для уменьшения фона блокируют линию видимости через ионные линзы и квадруполь металлическим препятствием (“стоп”-линза), “разносят” в пространстве оптические оси интерфейса, линз и квадруполя, размещают детектор в стороне от оптической оси квадруполя.

Для расширения линейного динамического диапазона (до 8-10 порядков величины) используют одновременно два режима работы детектора – импульсный и аналоговый. Высокий уровень сигнала автоматически измеряется в аналоговом режиме, низкий – в режиме счета импульсов.

Существует два подхода к измерению сигнала: 1) многоканальное сканирование всей или выбранной области массовых чисел с использованием равномерного непрерывного распределения от 1 до 20 точек для сканирования (получения формы линии) каждой массы; 2) прыжки по пикам – блок питания квад-

руполя задает дискретные позиции пиков и обеспечивает выполнение токового режима. Первый подход используется для выявления элементов, присутствующих в образце (качественный и полуколичественный анализы), и для наблюдения спектральных влияний; обычно данный подход не используется для количественного анализа. Вторым подходом применяют, когда нужны наилучшие пределы обнаружения и высокая точность.

Современные (лучшие) квадрупольные масс-анализаторы обеспечивают 20-40 млн. имп/с на 1 ppm Rh или In и фон менее 10 имп/с. Пределы обнаружения улучшаются при увеличении времени интегрирования (например, при $t=10$ с они будут лучше, чем при времени 1 с), но, как правило, время интегрирования составляет несколько миллисекунд, т.е. осуществляется высокоскоростной многоэлементный анализ. Другие факторы, типа количества повторов, режима сканирования (прыжковый или непрерывный), тоже влияют на пределы обнаружения. Считают, что при ограниченном интеграционном времени режим прыжкового сканирования всегда дает лучшие пределы обнаружения. Мертвое время (время перехода от одного массового пика к другому) увеличивает время анализа, но не дает вклада в аналитический сигнал: чем больше точек выбрано для измерения массы, тем больше мертвое время и тем хуже рабочий цикл.

3. Аналитические особенности метода

3.1. Аналитические и метрологические характеристики

Как уже отмечалось, метод ICP-MS в обычном варианте при анализе растворов обеспечивает получение очень низких ПрО для большинства элементов на уровне $\approx 10^{-3}$ – 10^{-2} мкг/мл (10^{-9} – 10^{-10} % в растворе), что на 1-3 порядка меньше, чем в методе ICP-AES.

Представленные на рис.3а, ПрО в методе ICP-MS закономерно улучшаются с увеличением атомной массы нуклида. Кроме того, ПрО тем меньше, чем ниже потенциал ионизации элемента и чем больше распространенность нуклида, используемого при определении.

Такие элементы, как Ca, S, C, имеют лучшие пределы обнаружения в методе ICP-AES (рис.3б), а Ba, Ca, Fe, K и Mg - в атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической

атомизацией.

Применение метода "холодной" плазмы (температура 3500-4500 К) существенно (на 1-2 порядка) снижает пределы обнаружения Ca, Fe и K, а использование ICP-MS высокого разрешения позволяет снизить ПрО почти на 2-3 порядка практически для всех элементов (при прочих равных условиях).

При анализе твердых проб с учетом того, что суммарная солевая концентрация в растворе не должна превышать 0,1 %, ПрО примесей в пробе оказывается не лучше 10^{-6} – 10^{-7} %. Анализ твердой пробы методом лазерной абляции или методом электротермического испарения позволяет только за счет устранения операции растворения снизить предел обнаружения практически на 3 порядка.

Погрешность определения в методе ICP-MS при количественных определениях обычно составляет 1-5 %. Изотопные отношения элементов определяются с относительным стандартным отклонением (ОСО) 0,1-3 %, причем при определении очень больших или очень малых отношений, а также в случае малых концентраций определяемого элемента точность определений ухудшается.

Кратковременная стабильность сигнала в методе ICP-MS не превышает нескольких процентов. Долговременная стабильность уровня сигнала обычно хуже, чем кратковременная. Стабилизация плазмы через более точный контроль газового потока приводит к улучшению долговременной стабильности.

При количественных измерениях для повышения точности анализа желательно в стандартные образцы и анализируемые пробы вводить элементы внутреннего сравнения (ЭВС). При выборе ЭВС необходимо соблюдать два основных правила. 1) Атомная масса ЭВС должна быть как можно ближе к атомной массе определяемых элементов, причем чем меньше атомная масса определяемого элемента, тем более строго должно выполняться это требование. 2) ЭВС и определяемые элементы должны иметь близкие потенциалы ионизации.

Погрешность определения можно снизить до 0,1 % при использовании метода изотопных добавок, но это возможно только для тех элементов, которые имеют несколько стабильных изотопов.

Важно отметить, что даже при автоматическом полуколичественном анализе (одновременно определяется до 60 элементов) с использованием всего трех ЭВС можно получить ОСО

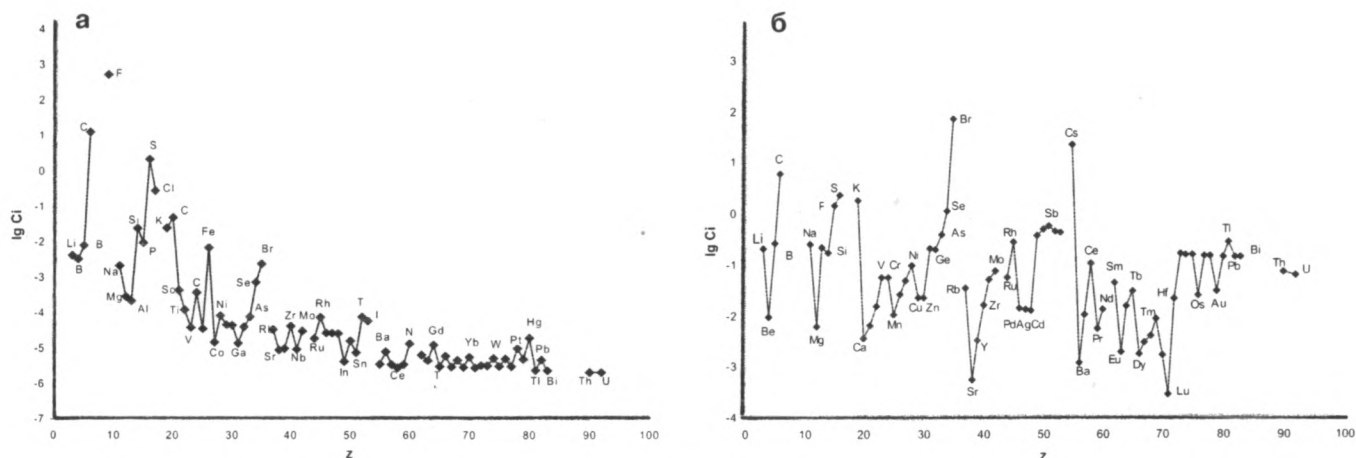


Рис. 3. Зависимость логарифма молярного предела обнаружения C_l от атомного номера элемента Z . $C_l = \text{PrO/A}$ ммоль/мл, где A – молярная масса элемента: а – для ICP-MS, б – ICP-AES

примерно 20-30 %, что оказывается вполне достаточным при определении содержаний элементов на уровне ПДК в различных пробах.

Однако при практическом использовании метода ICP-MS необходимо учитывать особенности метода, в частности возможность изобарических и полиатомных наложений, влияние матрицы и операционных параметров, которые могут существенно ухудшать метрологические характеристики метода. Высокие уровни содержаний элементов из предыдущих проб могут привести к отложению солей на сэмплере, в интерфейсе и распылителе. Для исключения эффекта памяти требуется более длительная и тщательная промывка системы.

3.2. Фоновый спектр

Фоновый спектр складывается: 1) из рассеянных электронов, атомов и собственных шумов детектора (не более 10-30 имп/мин); 2) линий компонентов плазмы и реагентов растворятелей.

Фоновые спектры в ICP-MS относительно просты. Знание особенностей этих спектров необходимо для распознавания потенциальных проблем (изобарических и полиатомных) спектральных наложений. Фоновые спектры представлены, в основном, ионами Ar , O , N и H и их молекулярными и кластерными ионами.

Максимальную интенсивность имеют ионы $^{40}\text{Ar}^+$ и $^{40}\text{ArH}^+$. Величина их пиков эквивалентна содержанию изотопов с соответствующим массовым числом (например, ^{40}Ca и ^{41}K) $\sim 0,1$ мг/мл. Далее с несколько меньшей

интенсивностью наблюдаются пики O^+ , OH^+ , OH_2^+ . Пик $^{16}\text{O}_2^+$ соответствует $\sim 1,5$ мкг/мл серы. Достаточно интенсивны пики $^{36}\text{Ar}^+$, $^{36}\text{ArH}^+$, $^{40}\text{Ar}_2^+$, интенсивность которых эквивалентна концентрации изотопов соответствующих масс $\sim 0,5$ мкг/мл [43]. Почти на порядок ниже интенсивность ионов N_2^+ , NO^+ ($m/z=30$), O_2H^+ (33), $^{38}\text{Ar}^+$, ArH^+ (39), $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$. Еще меньшую интенсивность имеют такие молекулярные ионы, как NH^+ , NOH^+ , $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$, ArC^+ , ArN^+ , $^{36}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ и другие.

Наихудший случай наложений от фоновых частиц – это наложение $^{16}\text{O}_2^+$ и $^{40}\text{Ar}^+$ на главные изотопы $^{32}\text{S}^+$ и $^{40}\text{Ca}^+$ соответственно. Менее интенсивные ионы $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ и $^{40}\text{Ar}_2^+$ должны учитываться и компенсироваться при проведении определения следовых уровней ^{56}Fe и ^{80}Se соответственно, хотя имеется свободный изотоп Se с $m/z=82$ (распространенность 9,2 %). Подобная ситуация имеет место для ионов, образующихся в присутствии кислот, таких как ArN^+ , ClO^+ , ArCl^+ , SO^+ и SO_2^+ . Необходимо учитывать возможность появления спектральных помех и от других кислот и реагентов, используемых при растворении и пробоподготовке. Холостой и стандартный растворы должны содержать одинаковые концентрации кислот и других реагентов, что и анализируемый, а также внутреннего элемента сравнения.

С точки зрения уменьшения возможных наложений предпочтительным является использование азотной кислоты (1 %-ный раствор), хотя при ее больших концентрациях возрастает интенсивность ионов $^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$ и $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+\text{H}^+$, накладывающихся на $^{55}\text{Mn}^+$, у которого нет других изотопов. Серная кислота дает большой ок-

сидный пик при $m/z=48$ ($^{32}\text{S}^{16}\text{O}$), который накладывается на основной изотоп ^{48}Ti . Хлороводородная кислота дает пики ArCl^+ и ClO^+ , которые совпадают с единственными изотопами $^{51}\text{V}^+$ и $^{75}\text{As}^+$ [44].

Кроме наложения фоновых ионов возможны изобарические и полиатомные наложения, возникающие от ряда источников, включая ионы других элементов, присутствующих в пробе, продуктов их взаимодействия с газом плазмы, образование оксидов и двухзарядных ионов. Некоторые элементы, особенно имеющие прочные оксиды (PЗЭ, Th, U), дают пики MO^+ и иногда MOH^+ наряду с основным пиком элемента. Эти оксиды попадают в масс-спектрометр преимущественно из "холодного слоя", который образуется на первом конусе [43]. Величина оксидных пиков составляет 0,05-1 % от содержания элемента, тем не менее при определении следовых количеств они существенно ухудшают чувствительность.

В общем случае обязательно необходимы учет и корректировка аналитических сигналов на возможные наложения фоновых ионов. Эта процедура предусмотрена программно во всех ICP-MS-приборах. Однако в любом случае ухудшаются и PrO , и точность измерений.

Во многих задачах использование других изотопов может решить проблему наложений, но это невозможно для моноизотопных элементов и не всегда помогает даже для элементов, имеющих несколько изотопов. Так, например, в случае определения следовых количеств Cd (имеет 8 изотопов) в присутствии большого количества Mo (7 изотопов), который содержится во многих сплавах, каждый пик MoO накладывается на линию Cd, за исключением ^{106}Cd , распространенность которого составляет лишь 1,22 %. Предел обнаружения с использованием этого изотопа в 24 раза хуже, чем при использовании ^{114}Cd , имеющего максимальную распространенность 28,86 % [43].

При определении ^{39}K , ^{40}Ca , ^{56}Fe существует проблема наложений от ArH^+ , Ar^+ и ArO^+ соответственно. Для получения низких пределов обнаружения этих элементов используется режим "холодной плазмы" [45-48], который обеспечивает значительное снижение температуры плазмы, достаточное для того, чтобы уменьшить образование мешающих ионов из аргона и растворителя. Обычно это получают уменьшением ВЧ-мощности и увеличением скорости распыляющего газового потока. При этих условиях значительно снижается обра-

зование Ar^+ , ArH^+ , ArO^+ . В режиме "холодной плазмы" можно определять ^{39}K , ^{40}Ca , ^{56}Fe с концентрациями на два порядка величины ниже, чем в обычном режиме [49-51]. Более подробно особенности режима "холодной" плазмы рассмотрены в предыдущем номере журнала [25].

Очевидно, что проблема наложения пиков может быть решена при использовании масс-спектрометрии высокого разрешения с магнитным сектором [52, 53]. Такие системы способны разрешать многие изобарические и полиатомные наложения на изотопы анализируемых элементов. Для исключения большинства наложений достаточно разрешения 3000. Так, например, авторы [54] указывают, что для отделения помехи ArO^+ от $^{56}\text{Fe}^+$ достаточно разрешения 3000, а для отделения S_2^+ и SO_2^+ от Zn^+ необходимо разрешение 6000. Дальнейшие исследования ICP-MS высокого разрешения с магнитным сектором показали, что прибор обеспечивает очень низкие пределы обнаружения, когда работает в режиме низкого разрешения, и в ряде случаев на два-три порядка лучше, чем в обычных квадрупольных масс-анализаторах. Это обусловлено, в основном, очень низким уровнем фона. С увеличением разрешения чувствительность приборов с магнитным сектором падает. При разрешении 4000 приборы с магнитным сектором и квадрупольные масс-анализаторы имеют равную чувствительность. Важно, что ICP-MS высокого разрешения позволяет идентифицировать ранее неизвестные наложения.

3.3. Матричные влияния

В методе ICP-MS даже при сравнительно невысокой концентрации пробы в анализируемом растворе (на уровне 0,1-1 г/л) наблюдается достаточно сильное подавление аналитического сигнала (иногда отмечают увеличение сигнала), так называемый "матричный эффект". В общем случае, по литературным данным и нашим результатам, можно сделать следующие выводы:

1. Степень матричного влияния определяется абсолютным содержанием компонента основы, но не соотношением концентраций матрицы и определяемого элемента. При разбавлении раствора величина эффекта уменьшается.

2. Легкоионизируемые элементы (Na, K, Li и др.) при их содержании более 0,01-0,1 М могут

заметно снизить степень ионизации определяемых элементов. Матрицы со средним и высоким потенциалом ионизации также могут понизить степень ионизации аналита, но при существенно большей концентрации. Однако прямую связь степени подавления сигнала аналита с потенциалом ионизации матрицы проследить очень сложно.

3. В большинстве работ отмечается, что с увеличением атомной массы матричного элемента степень подавления сигнала аналита возрастает, причем тем больше, чем меньше атомная масса аналита. Использование 3 аппертурного интерфейса уменьшает матричный эффект, особенно значительно для легких элементов [55-56].

4. Использование ультразвукового распылителя увеличивает матричный эффект, что, по-видимому, связано с более высокой эффективностью распылителя и, как следствие, повышением количества матричного элемента, поступающего в плазму.

5. В публикациях обнаруживается различный характер матричного эффекта даже для однотипных исследуемых растворов и одних и тех же матриц. Естественно, что это связано с различиями в условиях эксперимента и установками инструментальных параметров.

6. Матричный эффект в ICP-MS более значителен, чем в ICP-AES. Это можно объяснить следующим: 1) в формировании сигнала в ICP-MS участвует существенно меньший объем плазмы, и даже небольшие пространственные изменения температуры и плотности атомов и ионов могут привести к заметному изменению сигнала; 2) повышение общей концентрации ионов при введении достаточно большого количества матричного элемента увеличивает ионный ток в сэмплере и скиммере, приводит к возрастанию объемного заряда в ионном пучке и увеличению потерь ионов за счет их выталкивания из пучка положительных ионов в поле дрейфа ионных линз, т.е. в пространстве между скиммером и квадруполом.

7. Минеральные кислоты с концентрацией выше 2 % вызывают подавление сигнала [57,58]. При их концентрации 1 моль/л уменьшение сигнала составляет для H_3PO_4 ~ 45 %, HCl и H_2SO_4 ~ 37 %, HNO_3 ~ 27 %. Органические кислоты вызывают значительное увеличение сигнала [57].

8. Физические свойства анализируемых растворов, такие как вязкость, плотность и поверхностное натяжение, влияют на скорость и

процесс образования аэрозоля, а следовательно, и на концентрацию аналита в зоне пробоотбора.

Для корректировки матричного влияния эффективно использование внутреннего стандарта, причем в качестве таких элементов необходимо выбирать те, что отсутствуют в пробе (или не определяются) и, по-возможности, они должны иметь близкие массы и потенциалы ионизации с определяемыми элементами.

Радикальным приемом устранения матричного эффекта является, конечно, предварительное удаление матрицы [59]. В ряде работ использован ввод в плазму пробы после ее разделения хроматографическим методом [60-62].

Большинство наиболее серьезных полиатомных наложений в ICP-MS вызвано ионами, содержащими кислород в сочетании с элементами, присутствующими в плазмообразующем газе (Ar), поступающими из воздуха и кислот, используемых при растворении пробы и находящихся в самой пробе. Поскольку вода является основным источником кислорода при вводе пробы в виде водных растворов, то существенное улучшение может быть получено при использовании альтернативных способов ввода проб: электротермическое испарение, лазерная абляция, дуговое диспергирование и разложение твердых проб, генерация гидридов. Данные способы введения пробы полностью исключают или снижают количество растворителя, вводимого в плазму, а следовательно, уменьшают охлаждение плазмы, снижают вероятность наложений. Большинство производителей оснащает свои приборы подобными дополнительными устройствами для ввода проб.

Электротермическое испарение (ЭТИ) позволяет использовать предварительное тепловое и химическое воздействие на образец для уменьшения попадания матрицы и растворителя в ICP-MS прибор [63-67]. С ЭТИ летучие мешающие ионы могут быть легко удалены при температурной стабилизации определяемых элементов соответствующим матричным модификатором. Использование ЭТИ с ICP-MS приносит значительный выигрыш в абсолютной чувствительности над обычным способом распыления раствора и в то же время позволяет уменьшить количество пробы для анализа.

В [68] описана новая система ввода проб с помощью ЭТИ, основанная на использовании нагреваемой током рениевой спирали, которая установлена на специальном перемещающемся в вертикальном положении держателе. Для

нанесения пробы (до 10 мкл) спираль вдвигается в верхнюю зону горелки. При атомизации пробы ее пары поступают непосредственно в плазму. Получены очень низкие пределы обнаружения (нг): Zn - 0,04, Pb - 0,12, Cd - 0,11, Sr - 0,32. Использование графитовой трубки для перевода образца в газообразное состояние позволяет повысить чувствительность для большинства элементов. Авторы [69] указывают, что для Co, Cu, Mn, Nd, V, Y, Yb и Zn достигаются ПрО 0,075-0,617 пг. Преимущества ЭТИ - экспрессность, отсутствие предварительной обработки пробы. Однако при вводе проб ЭТИ встречаются трудности, связанные с неэффективным испарением и потерями атомного пара при переносе вещества из графитовой трубки в ICP. Пути решения этих проблем подробно обсуждены в [70-71].

ICP-MS с лазерным пробоотбором может быть использована для непосредственного анализа твердых образцов [72-75]. Как метод испарения вещества проб лазерная абляция имеет преимущества и перед ЭТИ, и перед методом прямого введения, так как в этом случае нет массивного испарителя или большого объема растворителя, которые должны нагреваться одновременно с пробой. Достаточное количество вещества можно испарить, вводя минимальную энергию (обычно менее 1 Дж). При работе с лазером испарительная камера может быть меньших размеров. Продолжительность лазерного импульса, используемого в микроанализе, составляет 10^{-2} - 10^{-6} с. Очень высокая температура, достигаемая с помощью лазера в точке абляции, позволяет обычные тугоплавкие вещества переводить в пар так же легко, как и летучие. Однако "прозрачные" для длины волны лазерного излучения материалы (например, стекло) вызывают проблемы, связанные с глубоким проникновением лазерного пучка [28].

Лазерный испаритель позволяет проводить локальный анализ включений в металлургических, геологических [76], керамических и других материалах [77]. Развивается метод брикетирования, позволяющий анализировать и однородные порошкообразные материалы [78] без перевода их в раствор. Применяемый в приборах типа ELAN режим автоматического количественного анализа TotalQuant может быстро охарактеризовать при этом следовый элементный состав разнообразных промышленных материалов. Определение примесей в сложных матрицах, таких как технологические концентраты [79], карбонаты [80], оксид урана

[81], значительно облегчается при использовании лазерной абляции. Преимуществами лазерного испарения пробы являются высокая абсолютная чувствительность ($\sim 10^{-11}$ г), возможность анализировать почти любые твердые вещества, отсутствие памяти к ранее изученным объектам, возможность получать информацию по глубине образца.

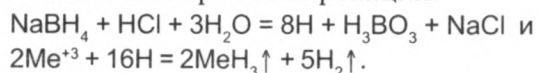
Проточная инжекция (ПИ) позволяет вводить в ICP-MS малые объемы растворов, а следовательно, и малое количество матрицы. Это выполняется путем инъекции небольшой дозы в несколько сот микролитров образца в непрерывный поток растворителя [82-84]. ПИ-анализ дает возможность повысить суммарную солевую концентрацию анализируемых проб до 5 % против максимальных 0,1-0,5 % при обычном распылении раствора [85-86], поскольку объем раствора, требуемый для анализа, очень мал.

ПИ-системы успешно применяются для разбавления в потоке (режим on-line) образцов с высокой концентрацией определяемых элементов, выполнения химических реакций в потоке типа гидридной генерации [87,88], быстрой подачи образцов [89], ослабления матричного влияния и предварительного концентрирования аналита.

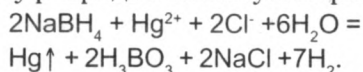
В принципе идеальным методом для ICP является введение материала пробы в газообразной форме. Введение пара исключает необходимость использовать распылитель, с которым связаны некоторые трудности и ограничения в ICP-MS: появляется возможность 100%-ной эффективности введения пробы по сравнению с 2-3 %, достигаемой для пневматического распылителя. В плазму вводится однородная газовая смесь, содержащая аргон, водород и гидридное соединение определяемого элемента. Для полной атомизации такой смеси нужно подводить меньшую мощность к плазменному генератору. Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se и Te образуют гидриды, газообразные при обычной температуре, которые могут быть легко выделены из подкисленных водных растворов при помощи восстановителя (тетрагидроборат натрия NaBH_4). Можно получить устойчивую плазму при введении гидридов, если смешивать раствор NaBH_4 и исследуемый раствор в системе непрерывного потока. Достигаемые очень низкие пределы обнаружения объясняются низким фоновым излучением (из-за превалирования водорода в плазме), высокой эффективностью переноса аналита и одновременным вводом всего количества определяемого элемента, содержащегося

в пробе, в плазму, отделением аналита от некоторых макрокомпонентов пробы (Mg, Ca, Al и т.д.).

Обычно в системах ПИ анализа кислый исследуемый раствор и раствор тетрагидробората натрия перекачиваются перистальтическим насосом по шлангам малого диаметра и смешиваются в капиллярном Т-образном узле, где начинаются энергичные реакции:



Поскольку пары ртути летучи при комнатной температуре, то в этом случае для газофазного выделения из пробы и введения ртути в плазму разряда используется реакция



После минимальной задержки раствор, все еще выделяющий водород, подается в разделитель фаз, из которого газообразные продукты реакции переносятся в плазму потоком аргона. Скорость потока газа больше, чем в пневматическом распылителе (~1,3 л/мин). Большой поток не улучшает аналитическую чувствительность, но дает другие преимущества: а) гидриды быстрее вносятся в плазму, так что меньше вероятность распада нестабильных гидридов в разделителе фаз и в соединительных шлангах; б) водород разбавляется в большей степени, что позволяет легче подстраивать плазменную нагрузку на высокочастотный генератор. Генерация гидридов - это химическая реакция, скорость которой зависит от температуры растворов, ее необходимо стабилизировать, чтобы не ухудшить аналитические характеристики [28].

До сих пор не разработаны методы определения всех гидридообразующих элементов одновременно. Частично проблема связана с различиями в реакционных средах, требующихся для восстановления элемента до гидрида, хотя она может быть преодолена до некоторой степени при использовании системы Гоултера [28]. Большей частью, однако, это связано с невозможностью на практике перевести все элементы в раствор в нужной реакционноспособной форме при единичной обработке пробы.

Ясно, что использование таких принадлежностей, как ЭТИ, проточная инъекция, лазерная абляция и гидридная генерация играет значительную роль в устранении многих нежелательных эффектов в ICP-MS и дальнейшее их развитие несомненно расширит область применения метода. К сожалению, ни один из этих способов не может конкурировать по удобству и

легкости калибровки с распылением водных растворов.

3.4. Влияние операционных параметров на аналитический сигнал

Аналитический сигнал в ICP-MS существенно зависит от некоторых операционных параметров, таких как поток распыляющего газа и расход пробы, положение интерфейса в плазме, мощность генератора, напряжение на линзах (обсуждено выше), расход и состав плазмообразующего и охлаждающего газов, а также от состава пробы. Подробные данные о влиянии этих параметров на интенсивность ионов Me^+ , MeO^+ , MeOH^+ и Me^{++} представлены в [34,38] и обсуждаются в большинстве работ по использованию ICP-MS. Общие закономерности суммированы ниже.

1. Скорость потока распыляющего газа - это достаточно критический фактор, определяющий величину сигнала (ПрО) и точность, достигаемую в анализе с ICP. Вариация скорости газового потока не только ведет к существенным изменениям скорости генерации аэрозоля, скорости движения всех ионов к отверстию сэмплера, расстояния от нормальной излучающей зоны до сэмплера (зоны пробоотбора) и, в конечном счете, концентрации определяемых элементов и матрицы в плазме, но и изменяет уровень "шумов", создаваемых распылителем, процессом испарения аэрозоля, осцилляцией плазмы и др. Увеличение расхода распыляющего газа охлаждает плазму, что приводит обычно к увеличению содержания ионов MeO^+ и уменьшению числа ионов M^{++} .

Результаты исследований влияния расхода распыляющего газа и соответственно расхода пробы вследствие подобной многопараметричности часто оказываются существенно различными, а иногда и противоречивыми. В частности, отмечается, что при увеличении расхода пробы с 0,73 до 1,0 мл/мин кинетическая энергия всех ионов возрастает на ~2 эВ [90]. Однако в работе [91] при увеличении расхода газа с 0,7 до 1,3 л/мин отмечено уменьшение газокинетической температуры с 6800 до 3300 К и соответственно снижение кинетической энергии на ~0,8 эВ. Отмеченные различия в значительной степени связаны, по нашему мнению, с конкретным исходным положением сэмплера в плазме и другими отличающимися операционными параметрами, не учитываемыми в эксперименте.

2. Увеличение мощности повышает темпе-

ратуру плазмы, что приводит к уменьшению доли оксидных ионов MO^+ (в том числе и оксидов аналита), увеличивает степень ионизации трудноионизируемых элементов и повышает число двухзарядных ионов. Следует напомнить, что появление в спектре оксидных и двухзарядных ионов связано не только с процессами в плазме, но и процессами столкновений атомов и ионов на поверхности сэмплера и скиммера. Обычно оптимальное значение мощности составляет 1100-1300 Вт.

3. Положение интерфейса (глубины пробоотбора) сильно влияет на величину аналитического сигнала. При увеличении глубины пробоотбора (т.е. удалении сэмплера от индуктора) максимум интенсивности достигается при более высоком значении расхода пробы. Фактически положение сэмплера (отсчитывается от последнего витка индуктора) позволяет измерять состав определенной зоны плазмы, т.е. ее топографию. В большинстве приборов ICP-MS эта величина составляет 7-15 мм, при этом величина аналитического сигнала максимальна при определенной мощности и фиксированном расходе пробы. В некоторых приборах, например HP-4000, расстояние от сэмплера до индуктора можно легко изменять в процессе работы.

ВЧ-мощность, расход распыляющего газа и позиция пробоотбора взаимодействуют экстенсивно, и изменение одного из параметров требует подстройки всей системы для получения хороших результатов анализа. Практически рекомендуется проводить ежедневное тестирование прибора с помощью раствора, содержащего Mg, Ce, Ba и Rh. Изменяя параметры прибора, добиваются минимального уровня оксидных и двухзарядных ионов (соотношение $CeO^+/Ce^+ \leq 0,03\%$, $Ba^{++}/Ba^+ \leq 0,06\%$), максимального значения аналитических сигналов Mg и Rh и их воспроизводимости не хуже 2%. Величина фона, измеренного на линии с массой 220, не должна превышать 30 имп/с (с погрешностью ≤ 5 имп/с).

В общем случае влияние операционных (инструментальных) параметров можно объяснить изменением температуры зоны пробоотбора и концентрации нуклидов аналита в ней. Так, например, повышение скорости распыляющего газа и соответственно увеличение расхода пробы, уменьшение мощности плазмы, повышение температуры конденсационной камеры снижают температуру плазмы. В то же время изменяется расстояние от конца первич-

ной зоны (зоны испарения, диссоциации и атомизации элементов пробы) до точки пробоотбора (конуса сэмплера), т.е. изменяется длительность дрейфа (пребывания) атомов до сэмплера. Это приводит к изменению степени потерь атомов и ионов за счет диффузии и, следовательно, изменяет плотность ионов аналита в зоне пробоотбора. Поскольку скорость диффузии зависит не только от температуры, но и обратно пропорциональна $m_i^{1/2}$, то для легких нуклидов этот фактор оказывается более значительным, чем для тяжелых нуклидов.

Так, на рис.4 можно видеть существенно различный характер изменения интенсивности линий для разных элементов при повышении расхода пробы ($I_{отн}$ – соотношение максимальной и минимальной интенсивности линий изотопа). Причем, чем меньше масса нуклида, тем сильнее возрастает интенсивность, и при большем расходе пробы достигается ее максимальное значение.

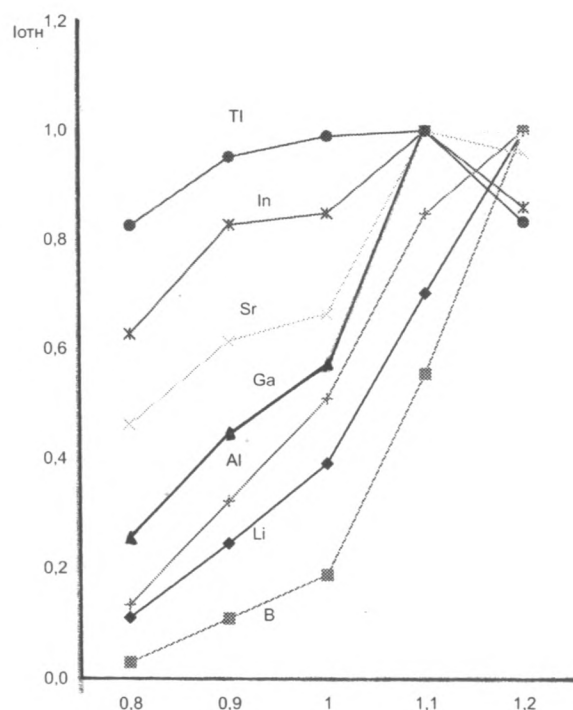


Рис. 4. Изменение относительной интенсивности элементов $I_{отн}$ от расхода пробы

Для самого тяжелого нуклида ^{205}Tl максимальное возрастание сигнала составляет 20%. Поскольку при увеличении расхода пробы с 0,8 до 1,1 мл/мин количество вводимой в плазму пробы повышается на 37,5%, величина сигнала

Tl, отнесенная на единицу концентрации аналита, даже снижается на ~17 %. Это свидетельствует о снижении температуры зоны пробоотбора.

Для легких элементов сигнал возрастает в 7-10 раз, что значительно больше, чем увеличение концентрации вводимого аналита (всего на 40-50 %). Это можно объяснить существенным уменьшением диффузионных потерь атомов и ионов аналита при сокращении пространства дрейфа. Подтверждением этому является то, что зависимость $(I_{\max}/I_{\min})_i = f(m_i^{-1/2})$ где $(I_{\max}/I_{\min})_i$ – соотношение максимальной и минимальной величин сигнала i -го элемента при вариации расхода пробы от 0,8 до 1,2 л/мин, для 16 элементов от Th до Mg оказывается практически линейной с достаточно высоким коэффициентом корреляции (~0,8). На указанной зависимости наблюдаются отклонения для ряда элементов, но особенно значительное для ^{10}B , интенсивность сигнала которого возрастает почти в 30 раз. Это частично можно объяснить тем, что радиус атома B составляет ~83 % и ~66 % от радиуса атомов Be и Li соответственно, интенсивность сигнала которых возрастает примерно в 9-10 раз.

В целом, необходимо отметить, что вариации инструментальных параметров существенно влияют на концентрацию аналита в аналитической зоне (зоне пробоотбора), а следовательно, на аналитические характеристики метода. Поэтому на поддержание стабильности операционных параметров необходимо обращать особое внимание.

3.5. Эффективность работы ICP-MS

По литературным данным можно оценить эффективность работы ICP-MS прибора и наметить пути дальнейшего совершенствования метода.

Примем, что в исследуемой пробе содержится всего один элемент Rh ($m_{\text{Rh}} = 103$) с концентрацией $C_{\text{Rh}} = 1 \text{ ppm} = 10^{-4} \%$. При такой концентрации родия величина сигнала в оптимальных условиях обычно составляет $I_{\text{Rh}} = (2-4) \cdot 10^7$ имп/с.

1. Распылитель. Средняя эффективность работы простого пневматического распылителя составляет 2 % ($\eta_p = 0,02$). При расходе аргона $F_{\text{Ar}} = 1$ л/мин и расходе пробы через распылитель 1 мл/мин в этом случае в плазму поступает всего $Q_{\text{пр}} = 0,02$ мл/мин пробы в виде аэрозоля, а количество нуклида Rh составляет

$$Q_{\text{Rh}} = \frac{Q_{\text{пр}} \cdot C_{\text{Rh}} \cdot N_0}{100 \cdot m_{\text{Rh}}} = \frac{0,02 \cdot 10^{-4} \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{100 \cdot 103} = 1,2 \cdot 10^{14} \text{ ат/мин} = 2 \cdot 10^{12} \text{ ат/с},$$

где N_0 – число Авогардо.

Исходный поток распыляющего аргона равен $5 \cdot 10^{20}$ ат/с, а общий поток аргона в 15-17 раз больше, т.е. $\sim 8 \cdot 10^{21}$ ат/с.

2. Плазма. Средняя плотность атомов аргона при $T \approx 5000$ К и атмосферном давлении составляет

$$n_{\text{Ar}} = \frac{10^6 \cdot P}{kT} = \frac{10^6 \cdot 1,01 \cdot 10^5}{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 5000} = 0,15 \cdot 10^{25} \text{ ат/м}^3 = 1,5 \cdot 10^{18} \text{ ат/см}^3,$$

и хотя степень ионизации аргона при $T \approx 5000$ невелика, общая плотность ионов аргона оказывается доминирующей в плазме:

$$n_{\text{Ar}^+} \approx 1 \cdot 10^{15} \text{ ион/см}^3.$$

Максимальная плотность ионов Rh^+ в плазме при полной ионизации составляет

$$n_{\text{Rh}^+} = \frac{Q_{\text{Rh}} F_{\text{Ar}} T_{300}}{V_{\text{Ar}} T} = \frac{1,2 \cdot 10^{14} \cdot 1 \cdot 300}{1 \cdot 10^3 \cdot 5000} = 7 \cdot 10^9 \text{ ат/см}^3 = 7 \cdot 10^9 \text{ ион/см}^3,$$

что практически не изменяет суммарной плотности ионов (T_{300} – комнатная температура; T/T_{300} – фактор температурного расширения газа при температуре T).

Поскольку объемная скорость газового потока через сепер (с отверстием $d = 1$ мм) равна ~ 2 л/мин $\approx 33 \text{ см}^3/\text{с}$ [21, 92, 93], а объемный поток распыляющего газа в плазме составляет ~ 1 л/мин и суммарный поток аргона 15-20 л/мин, то теоретически максимально возможная эффективность отбора ионов из плазмы составит $\sim 10\%$ ($\eta_{\text{пл}} \sim 0,1$).

Поток газа через сепер можно рассчитать из газокинетического уравнения [21, 93]:

$$n_{\text{Ar}}(1) = 0,445 \cdot n_{\text{Ar}} \cdot a_0 \cdot d^2 \approx 0,445 \cdot 1,5 \cdot 10^{18} \cdot 131500 \cdot 0,01 \approx 8,8 \cdot 10^{20} \text{ ат/с},$$

$$a_0 = (c_p/c_v \cdot k \cdot T/m_{\text{Ar}})^{1/2} = ((5/3) \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 5 \cdot 10^3 \cdot (6,02 \cdot 10^{23} \cdot 10^3/40))^{1/2} = 1315 \text{ м/с} = 131500 \text{ см/с},$$

где a_0 – скорость звука в источнике, c_p/c_v – соотношение теплоемкостей аргона.

Приняв расход атомов аргона $9 \cdot 10^{20}$ ат/с можно рассчитать расход атомов родия через сепер:

$$n_{Rh+}(1) = \frac{n_{Ar}(1) n_{Rh+}}{n_{Ar}} = \frac{9 \cdot 10^{20} \cdot 7 \cdot 10^9}{1,5 \cdot 10^{18}} = 4,2 \cdot 10^{12} \text{ ион Rh/c,}$$

при этом поток ионов аргона почти в 10^5 раз больше:

$$n_{Ar+}(1) = \frac{n_{Ar}(1) n_{Ar+}}{n_{Ar}} = \frac{9 \cdot 10^{20} \cdot 1 \cdot 10^{15}}{1,5 \cdot 10^{18}} = 6 \cdot 10^{17} \text{ ион Ar/c.}$$

С момента атомизации (зоны с $T \sim (1-2) \cdot 10^3$ К) определяемого элемента до пробоотбора (отверстия сэмплера), которое находится, как правило, в зоне с $T \sim (5-7) \cdot 10^3$ К, обеспечивающей почти 100 %-ную ионизацию, атомы и образующиеся ионы проходят некоторое расстояние. За это время могут наблюдаться потери нуклидов за счет диффузии, причем эти потери тем больше, чем меньше атомная масса нуклида. Это отчетливо наблюдается в многочисленных экспериментах при изменении расхода пробы, увеличении (уменьшении) загрузки плазмы растворителем, изменении мощности ВЧ генератора и т.д., т.е. теми инструментальными параметрами, которые могут изменять время с момента образования атомов до момента вхождения их в сэмплер.

В общем случае это может приблизительно на порядок занижать эффективность пробоотбора из плазмы, и можно в первом приближении принять $\eta_{ип} \approx 0,01$ для большинства элементов с потенциалом ионизации $U_{Me} < 9$ эВ.

3. Интерфейс. В работе [21] отмечается, что приблизительно эффективность работы интерфейса можно оценить в $\eta_{иф} \sim 0,01$.

Если учесть, что температура стагнации сверхзвуковой струи, определяющая хаотическое тепловое движение после сэмплера, составляет ~ 150 К [91], а газокINETическая температура $\sim (5-6) \cdot 10^3$ К и поток в интерфейсе электронейтрален, т.е. концентрации ионов и электронов равны, то потери ионов в интерфейсе за счет диффузии будут также малы. Косвенное подтверждение этому можно найти в работах по исследованию трехапертурного интерфейса [55,56]. Так, например, введение третьей апертуры с отверстием 0,2 мм, расположенной в 15 мм от сэмплера и в 8 мм от скиммера (фактически второй интерфейс), снижает величину сигнала всего лишь на 20-30 %. Конечно, нужно учитывать, что при этом несколько повышается эффективность транспортировки ионов через область электростатических линз, но, в целом,

это свидетельствует о достаточно высоком КПД интерфейса. По нашему мнению, можно принять эффективность интерфейса, равной $\eta_{иф} \sim 0,1$.

Таким образом, через плазму и интерфейс проходит только $4,5 \cdot 10^{12}$ ион Rh/c из $1 \cdot 10^{14}$ ат/с Rh, распыляемого из анализируемого раствора, и $6 \cdot 10^{16}$ ион Ar/c. Если учесть, что при такой концентрации Rh в растворе измеряемый сигнал составляет $\sim 4 \cdot 10^7$ имп/с, эффективность последующей (после скиммера) транспортировки потока ионов и их регистрации составляет $(2-4) \cdot 10^7 / 4 \cdot 10^{11} \sim (1+5) \cdot 10^{-3}$.

4. Ионная оптика, квадрупольный масс-анализатор и детектор. В работе [55] также отмечается, что эффективность всей системы после скиммера, включая детектор, составляет $\sim 10^{-3}$. Эти же авторы считают эффективность работы самого квадрупольного масс-анализатора и детектора ионов равной $\sim 10\%$ ($\eta_{ик} \cdot \eta_{д} \approx 0,1$), хотя и указывают, что ряд авторов оценивает эту величину много меньше.

Поскольку современные квадрупольные масс-анализаторы обеспечивают эффективность близкую к 100 %, а детекторы ионов при нормальных эксплуатационных параметрах также имеют достаточно хорошую эффективность, общий КПД никак не меньше 10 %, а возможно даже и выше.

Таким образом, основные потери ионов будут в ионной оптике, вернее в пространстве дрейфа ионов от скиммера до входа в масс-анализатор, и можно принять $\eta_{ин} \sim 0,01$.

В общем случае в ICP-MS регистрируется только один атом из 10^7-10^6 атомов аналита, находящихся в растворе, а в целом эффективность прибора может быть определена как

$$\eta \Sigma = \eta_p \cdot \eta_{ик} \cdot \eta_{иф} \cdot \eta_{ин} \cdot (\eta_{ис} \cdot \eta_{д}) = 0,01 \cdot 0,1 \cdot 0,1 \cdot 0,01 \cdot 0,1 = 1 \cdot 10^{-7}.$$

Как видно из этого выражения, наибольшие возможности повышения эффективности приборов лежат в совершенствовании систем распыления пробы и ионной оптики.

4. ICP со смешанными газами и гелием

Несмотря на то, что для поддержания плазмы в ICP-MS почти всегда используется аргон, имеются сведения о ICP со смешанными газами. В качестве добавок к аргону применяются: кислород [94,95], азот [96-98], воздух [99], водород [100-101] и гелий [101-105]. Причины для использования смешанных газов различны: улучшение пределов обнаружения, точности, упрощение или изменение спектральных ха-

рактических фона, терпимость к тяжелым матрицам, избытку пробы или растворителя, увеличение или уменьшение мощности плазмы, фундаментальные исследования.

В [106] исследована He-ICP как источник ионов для масс-спектрометрии. Так как энергия ионизации He (24,6 эВ) существенно больше, чем у аргона (15,76 эВ), то использование He-ICP как источника ионов в масс-спектрометрии, в принципе, увеличивает степень ионизации всех элементов, в особенности неметаллов, имеющих высокую энергию ионизации.

Спектр He-ICP после 40 а.е.м. свободен от фоновых пиков, в отличие от аргоновой ICP, фон которой достигает 80 а.е.м. В фоновом спектре He-ICP присутствуют, в основном, $^{14}\text{N}^+$, $^{16}\text{O}^+$, $^{14}\text{N}_2^+$, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$ и He-содержащие частицы: He^+ , HeH^+ и He_2^+ .

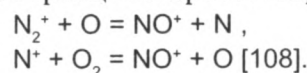
Авторы [106] показали потенциальные возможности He-ICP для определения F, S, Cl и Br в газовых фазах с хорошими пределами обнаружения (для ^{81}Br – 0,2 пг/л) по сравнению с Ar-ICP, в которой галогены определяются неэффективно. He-ICP менее восприимчива к избытку растворителя, чем Ar-ICP. Дальнейшие исследования показали возможность использования He-ICP для определения галогенов в водных растворах.

Большой интерес представляют смешанные Ar- N_2 -плазмы. Исследования многих авторов [96-98, 107, 108] показали, что добавление азота во внешний газовый поток существенно увеличивает аналитический сигнал и уменьшает интенсивность некоторых молекулярных частиц (оксиды, фоновые частицы).

В работе [96] исследовано влияние добавления азота во внешний газ на аналитический, оксидный и фоновый сигналы. При добавлении 5 % N_2 во внешний газовый поток сигнал усиливается, но для достижения максимального значения требуется значительно больший центральный поток. Потребность в более высоком распыляющем потоке находится в соответствии с фактом уменьшения объема плазмы (~25 %) при добавлении ~5 % азота, кислорода или воздуха. Возможно, что это приводит к более благоприятному пространственному разделению зоны максимальной ионной плотности аналита и богатой оксидами зоны первоначального излучения.

Увеличение аналитического сигнала в N_2 -Ar ICP-MS для элементов с низким потенциалом ионизации и большой склонностью к оксидообразованию можно объяснить за счет умень-

шения образования оксидов. Это может происходить двумя путями. Во-первых, известно, что смешанная плазма (5-10 % азота во внешнем потоке) горячее [108], что уменьшает концентрацию ионов MO^+ в плазме. Во-вторых, азот может удалять кислород из плазмы в виде NO^+ , что может уменьшить образование ионов MO^+ в процессе экстракции и пробоотбора:



Добавление азота во внешний газ существенно уменьшает оксидные сигналы. J.W.Lam и G.Horlick [97] показали, что добавление 5 % N_2 во внешний газовый поток уменьшает отношение сигналов LaO^+/La^+ от 37 % в Ar-ICP до 2 % в N_2 -Ar-ICP. Добавление азота в центральный поток уменьшает аналитический сигнал для большинства элементов. Тем не менее, так как азот может уменьшать уровень оксидов, то использование азота как части центрального потока может быть эффективно при определении некоторых ионов [96].

Многие фоновые частицы в плазме являются оксидами, и их уровень также может быть уменьшен при использовании N_2 -Ar-ICP. В частности, сигнал от ArO^+ , который накладывается на $^{56}\text{Fe}^+$, может быть уменьшен более чем на порядок величины.

Эффект от добавления воздуха во внешний поток, по существу, идентичен эффекту от добавления азота [99]. Добавление кислорода во внешний газ, в противоположность азоту и воздуху, не увеличивает аналитический сигнал, а только сдвигает его пик в сторону большего центрального потока [94].

Представленные результаты показывают, что смешанные газовые плазмы могут играть значительную роль в усовершенствовании ICP-MS. Аналитический сигнал может быть увеличен, и некоторые типы молекулярных частиц (аналитические оксиды, фоновые и матричные частицы) могут существенно подавляться. Адаптация ICP-масс-спектрометров (например, ELAN) для использования смешанных плазм достаточно проста [96].

5. Заключение

ICP-MS позволяет прямо, быстро и удобно регистрировать масс-спектры следовых содержаний элементов в растворах. Привлекательными особенностями этой техники являются: низкие ПрО, широкий линейный динамический диапазон, многоэлементность и экспрессность,

простота спектров и возможность получения информации по изотопному соотношению.

Усовершенствование масс-спектрометров ведется в разных направлениях. Это совершенствование интерфейса, ионной оптики и других частей прибора. Большой интерес представляют и фундаментальные исследования процессов в плазме и при транспортировке ионов.

Большой шлейф дополнительных устройств для введения анализируемой пробы (распылители, лазерная абляция, проточно-инжекционные и хроматографические системы, генераторы гидридов и электротермическое испарение) существенно расширяют области применения.

Во многих случаях, особенно при решении экологических задач, метод ICP-MS стал уже стандартным во многих странах. К большому сожалению, достаточно высокая стоимость приборов, а возможно, и недостаточная информация, сдерживают применения метода в нашей стране. В Уральском регионе эффективно работают всего 6 приборов ICP-MS. Несколько организаций предпринимают усилия по их приобретению.

Применение метода ICP-MS в различных областях науки и промышленности можно видеть в публикуемом ниже приложении.

ЛИТЕРАТУРА

- Thomson J.J. Rays of Positive Electricity and Their Application to Chemical Analysis. London: Longmans, Green and Co., 1913.
- O'Holloran G.J., Flugge R.A. // STAR report #NG4-21711. 1964. P.1931; ibid #N65-14145. 1965. P.662.
- Gray A.L. // Dyn. Mass Spectrom. 1978. V.5. P.8.
- Gray A.L. // Analyst. 1975. V.100. P.289.
- Gray A.L. // Anal. Proc. 1974. V.11. P.182.
- Houk R.S., Gray A.L., Fassel V.A., Velmer A., Svec H.J., Taylor G. // Anal. Chem. 1980. V.52. P.2283-2289.
- Date A.R., Gray A.L. // Analyst. 1981. V.106. P.1255-1267.
- Douglas D.J., French J.B. // Anal. Chem. 1981. V.53. P.37-41.
- Houk R.S., Thompson J.J. // American Mineralogist. 1982. V.67. P.238-243.
- Houk R.S., Montaser A., Fassel V.A. // Appl. Spectr. 1983. V.37. №5. P.425-428.
- Douglas D.J., Rosenblatt C., Quan E.Q. // J. Plasma Chem. 1983. V.3. P.1.
- Date A.R., Gray A.L. // Analyst. 1983. V.108. №2. P.159-165.
- Date A.R., Gray A.L. // Spectrochim. Acta. 1983. V.38B. №1-2. P.29-37.
- Jarvis K.E., Gray A.L., Houk R.S. Handbook of ICP-MS. London: Blackie; New York, Chapman and Hall, 1992.
- Montaser A., Golightly D.W. (Eds) ICPs in Analytical Atomic Spectrometry, 2nd edn. London: VCH, 1992.
- Montaser A. (Ed). Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. New York: VCH, 1998.
- Evans E.H., Giglio J.J., Castillano T.M. and Caruso J.A. Inductively Coupled and Microwave Induced Plasma Sources for Mass Spectrometry. Cambridge: Royal Society of Chemistry. 1995.
- Douglas D.J., Houk R.S. // Progr. Analyt. Atom. Spectrosc. 1985. V.8. P.1-18.
- Houk R.S. // Anal. Chem. 1986. V.58. P.97A.
- Hieftje G.M. // ICP Inf. Newslett. 1997. V.23, №1. P.1-17.
- Hongsen Niu, Houk R.S. // Spectrochim. Acta. 1996. V.51B. P.779-815.
- Блохин В.А., Чернецкий С.М., Чопоров Д.Я. // Ж. анал. химии. 1991. Т.46, №9. С.1669-1674.
- Горьковой В.В., Елохин В.А., Чернецкий С.М., Чопоров Д.Я. // Ж. анал. химии. 1991. Т.46. №2. С.420-426.
- Сапрыгин А.В., Голик В.М., Кисель Т.А., Пирогов Д.В. // Аналитика и контроль. 1998. № 2 (4). с.29-36.
- Луцак А.К., Пупышев А.А. // Аналитика и контроль. 1998. №2(4).
- Пупышев А.А., Луцак А.К., Музгин В.Н. // Ж. анал. химии. 1998. Т.53, № 7. С.713-724.
- Чудинов Э.Г. Атомно-эмиссионный анализ с индукционной плазмой. // Итоги науки и техники. М.: ВИНТИ, 1990. С.17-23.
- Томпсон М., Уолш Д.Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой. М.: Недра, 1988. 288 с.
- Wendt R.H., Fassel V.A. // Anal. Chem. 1965. V.37. P.920-922.
- Settembre Gr., Koch Sb.A. // ICP Inf. Newslett. 1996. V.22, №2. P.104.
- Giglio J.J., Wang J., Caruso J.F. // Appl. Spectrosc. 1995. V.49. №3. P.314-319.
- Debrah E., Beres S.A., Gluodenis T.J., Thomas R.J. // Atom. Spectrosc. 1995. V.16, №5. P.197.
- Moen's L., Van Holderbece M., Vanhaecke F., Dams R. // ICP Inf. Newslett. 1996. V.21, №12. P.815.
- Longerich H.P., Fryer B.J., Strong D.F., Kantipaly C.J. // Spectrochim. Acta. 1987. V.42B, №1/2. P.75-92.
- Olivares J.A., Houk R.S. // Anal. Chem. 1985. V.57, №13. P.2674-2679.
- Beauchemin D., McLaren J.W., Mykytiuk A.P., Berman S.S. // Anal. Chem. 1987. V.59, №5. P.778-783.
- Lichte F.E., Meier A.L., Crock J.G. // Anal. Chem. 1987. V.59, №8. P.1150-1157.
- Vaughan M.A., Horlick G. // Appl. Spectrosc. 1986. V.40, №4. P.434-444.
- Douglas D.J., French J.B. // Spectrochim. Acta. 1986. V.41B, №3. P.197-204.
- Sargent M., Webb K // Spectroscopy Europe. 1993. V.5, №3. P.21-28.
- Cleland T. J., Meeks F.R., Olson L.K., Cruso J.A. // Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. Atlanta, March 8-12 th, 1993: Abstr. 1993. P.305.
- Denoyer E.R., Ebenezer D.H., Debrah E., Tanner S.D. // Atom. Spectrosc. 1995. V.16, №1. P.1-6.
- Gray A.L. // Spectrochim. Acta. 1985. V.40B, №10-12. P.1525-1537.
- Gray A.L. // Spectrochim. Acta. 1986. V.41B. №1/2. P.151-167.
- Vollkopf V., Paul M. // ICP Inf. Newslett. 1996. V.22, №5. P.355.
- Tanner S.D., Paul M., Beres S.A., Denoyer E.R. //

- Atom. Spectroscopy. 1995. №1/2. P.16-18.
47. Georgitis S., Anobrsn S., Nahm T., Stroh A. // ICP Inf. Newslett. 1996. V.22, №7. P.477.
48. Brenner J., Georgitis S., Plantz M., Shkolnic J., Lewzey J. // ICP Inf. Newslett. 1996. V.22, №5. P.369.
49. Georgitis S., Plantz M., Shkolnik J., Rinaldo Bizaio L. // ICP Inf. Newslett. 1997. V.22, №10. P.724.
50. Georgitis S., Stroh A., Tyler G. // ICP Inf. Newslett. 1996. V.22. №7, P.503
51. Georgitis S., Stroh A., Anderson S., Shaw P., Tyler G. // ICP Inf. Newslett. 1996. V.22, №4. P.241-242.
52. Grebmann U., Greb U. // Fresenius J. Anal. Chem. 1994. V.350, №4-5. P.186-193.
53. Morita M., Jfo H., Linscheld M., Otsuka K. // Anal. Chem.. 1994. V.66, №9. P.1588-1590.
54. Sargent M, Webb K // Spectroscopy Europe. 1993. V.5, №3. P.21-28.
55. Tanner S.D., Cousing L.M., Douglas D.J. // Appl. Spectrosc. 1994. V.48, №11. P.1367-1372.
56. Tanner S.D., Douglas D.J., French J.B. // Appl. Spectrosc. 1994. V.48, №11. P.1373-1378.
57. Brown R. N., Long S.E, Pickford C.J. // CSI-XXIV (Garmisch - Partenkirchen, Sept 15-20, 1985).
58. Tan S.H., Horlick G. // Appl. Spectrosc. 1986. V.40, №4. P.445-460.
59. Ediger R.D., Beres S.A. // Spectrochim. Acta. 1992. V.47B, №7. P.907-922.
60. Panday V.K., Beckev J.S., Dietze H.-J. // Atom. Spectr. 1995. №5/6. P.97-102.
61. Shum S.C., Houk R.S. // Anal. Chem. 1993. V.65, №4. P.2972-2976.
62. Prange A., Jantzen E. // ICP Inf. Newslett. 1994. V.19, №11. P.727-728.
63. Backer S., Hirner V. // Fresenius J. Anal. Chem. 1994. V.350, №4-5. P.260-263.
64. Hastings D.W., Emerson S.R. // Anal. Chem. 1996. V.68, №2. P.371-377.
65. Gray D.J., Wang S., Brown R. // Appl. Spectrosc. 1994. V.48, №11. P.1316-1320.
66. Chang C.-C., Jiang S.-J. // J. of Anal. Atom. Spectrosc. 1997. V.12, №1. P.75-80.
67. Marshall J., Franks J. // Atom. Spectrosc. 1990. V.11, №5. P. 177-186.
68. Karanassios S., Drouin P., Reynolds G. // Spectr. Acta. 1995. V.50B, №4-7. P.415-423.
69. Lamoureux M.M., Gregoire D.C., Chakra L.L., Goltz D.M. // Anal. Chem. 1994. V.66, №19. P.3217-3222.
70. Yamanaka K., Kawaguchi Y., Kawabata K. // ICP Inf. Newslett. 1994. V.19, №9. P. 586.
71. Gregoire D.C., Goltz D.M., Hugnes D. // ICP Inf. Newslett. 1994. V.19, №11. P.709-710.
72. Durrant S.F. // Analyst. 1992. V.117, №10. P.1585-1592.
73. Leloup C., Marty P., Dall'ava D., Perdereau M. // ICP Inf. Newslett. 1997. V.22, №11. P.805-806.
74. Kogan V., Hinds M., Ramendik G. // Spectrochim. Acta. 1994. V.49B, №4. P.333-343.
75. Richner P., Evans S.D. // Atom. Spectrosc. 1993. V.14, №6. P.157-161.
76. Broadhead M., Broadhead R., Hager J.W. // Atom. Spectrosc. 1990. V.11, №6. P.205-209.
77. Vande Weijer P. // J. of Anal. Atom. Spectrosc. 1992. V.7. №4. P.599-603.
78. Denoyer E.R. Application of Plasma Sources Mass Spectrometry: 1991, The Royal Societe of Chemistry, 5 p.
79. Broadhead M. // Atom. Spectrosc. 1991. V.12, №2. P.45-47.
80. Pearce N. J.G. // J. of Anal. Atom. Spectrom. 1992. V.7, №4. P.595-598.
81. Crain J.S. // J. of Anal. Atom. Spectrom. 1992. V.7, №14. P.605-610.
82. Colodner D.C., Boyle E.A., Edmond J.M. // Anal. Chem. 1993. V.65, №10. P.1419-1425.
83. Lu P.L., Huang S. // Anal. Chim. Acta. 1993. V.284, №1. P.181-188.
84. Hollenbach M., Grohs J., Mamich S., Kroft M., Denouyer E.R. // J. of Anal. Atom. Spectrom. 1994. V.9, №9. P. 927-933.
85. Klinberger H., Beeren T., Van Borm W. // Spectrochim. Acta. 1994. V.49, №2. P.171-184.
86. Stroh A., Vollkopf U. // Analytical Proceedings. 1992. V.29, P. 274-275.
87. Stroh A. // J. of Anal. Atom. Spectrom. 1993. V.8, №2. P.35-40.
88. Vollkopf U., Gunssel A., Jansen A. // Atom. Spectrosc. 1990. V.11, №4. P.135-137.
89. Denoyer E.R., Stroh A., Q.Lu. // Atom. Spectrosc. 1993. V.14, №2. P.55-59.
90. Horlick G., Sha Y. // Inductively Coupled Plasma in Analytical Atomic Spectroscopy, 2nd edn. New York : VCH, 1992. P.568.
91. Tanner S.D. // J. of Anal. Atom. Spectrom. 1993. V.8, №9. P.891-897.
92. Douglas D.J. // Inductively Coupled Plasma in Analytical Atomic Spectroscopy, 2nd edn. New York: VCH, 1992. Chap.13.
93. Douglas D.J., French J.B. // J. of Anal. Atom. Spectrom. 1988. V.3, P.743.
94. Hausler D. // Spectrochim. Acta. 1987. V.42B, №1/2. P.63-73.
95. Cai M., Haydar D.N., Montaser A., Mostaghimi J. // Spectrochim. Acta. 1997. V.52B, P.369-386.
96. Lam J.W., McLarent J.W. // J. of Anal. Atom. Spectrom. 1990. V.5, P.419-424.
97. Lam J.W., Horlick G. // Spectrochim. Acta. 1990. V.45B, №12. P.1313-1325.
98. Beauchemin D., Craig J.M. // Spectrochim. Acta. 1991. V.46B, №5. P.603-615.
99. Uchida H., Ito T. // ICP Inf. Newslett. 1997. V.22, №11, P.808.
100. Suzuki M., Sato Y., Akatsuka H. // Plasma Chem. and Plasma Process. 1996. V.16, №13. P.399-415.
101. Ebdon L., Ford M.J., Goodall P., Hill S.J. // Microchemical Journal. 1993. V.48, P.246-258.
102. Zhang H., Nam S.-H., Cai M., Montaser A. // Appl. Spectrosc. 1996. V.50, №4. P.427-435.
103. Zhang H., Nam S.-H., Cai M., Lim J.-S., Montaser A. // Fresenius J. Anal. Chem. 1996. V.355, P.510-520.
104. Lacone L., Ahang H., Montaser A. // ICP Inf. Newslett. 1996. V.22, №7. P.517.
105. Nam S.-H., Masamba W.R.L., Montaser A. // Spectrochim. Acta. 1994. V.49B, №12-14. P.1325-1334.
106. Montaser A., Chan S.K, Koppenaal D.W. // Anal. Chim. 1987. V.59, P.1240-1242.
107. Wanatabe T., Tonoike N., Honda T., Kanzawa A. // J. of Chemical engineering of Japa № 1991. V.24, №1. P.25-32.
108. Houk R.S., Montaser A., Fassel V.A. // Appl. Spectroscopy, 1983. V.37, №5. P.426-428.

Применение метода ICP-MS

(приложение к статье "Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой – новый метод в аналитической химии")

Объект исследования	Определяемые элементы	Ссылки
Природные воды	V, U, Pu, Th, Re, Pt, In, Hg, PЗЭ и др., всего до 38 элементов	1 ^п , 2 ^{иР,п} , 3 ^х , 4 ^г , 5, 6 ^{иР} , 7 ^э , 8 ^{иР,х} , 9 ^г
Сточные воды	Актиноиды, Se	10, 11 ^х
Почвы	V, Cr, Cu, Zn, Se, As, Cd, Ag, Mo, Ni, Tc, Th, U-234	12 ^п , 13 ^х , 14 ^{иР,х} , 15 ^п
Биологические пробы (кровь, моча, ткани), лекарственные препараты	Cr, Ni, V, Cu, Zn, Se, As, Fe, Pb, Cd, Mo, Au, Li, B, Mg, Rb, Sr, Pt, Tl	16 ^{иР} , 17, 18 ^х , 19 ^{иР,х} , 20-22, 50 ^х , 51, 52, 64 ^{иР,е} , 65 ^г
Геологические материалы	PЗЭ, Zr, Nb, Hf, Ta, Th, U, Pt, Pd, Ag, Au, Te, B, Os, Br и др., всего до 66 элементов	23-28, 29 ^э , 30
Донные отложения	PЗЭ, Re, Pt, Hg и др., всего до 15 элементов	2 ^{иР,п} , 6 ^{иР} , 31-33
Нефть, нефтепродукты	V, Ni, Pt, Cu, Cd, Zn, Fe, Co, S	34, 35 ^э , 36, 37 ^э
Благородные металлы,	As, Fe, Ni, Cu, Pd, Bi	38, 46 ^п
Уран, материалы атомной промышленности	Tc-99, Nb, Mn, La и др., всего до 61 элемента	39-41, 42 ^п , 43, 48
Автомобильные катализаторы	Pt, Pd, Rh, Pb	44
Керамические материалы	14 элементов (B, Tl, Fe)	45, 47, 48 ^п
Пищевые продукты	PЗЭ и др., всего до 14 элементов	53, 54 ^п , 60
Особо чистые кислоты	До 15 элементов	55, 56
Чистые металлы, сплавы, оксиды металлов	B, U, Th	57 ^э , 58 ^{иР} , 59, 61 ^э , 62 ^п
Концентрированные растворы солей	51 элемент	63 ^п

Примечание:

П – проточная инжекция

Х – хроматографическое отделение

Э – экстракционное отделение

Е – электротермическое испарение

иР – изотопное разбавление

Г – генерация гидридов

Л – лазерная абляция

ЛИТЕРАТУРА

1. Dadbarnia S., McLeod C.W. // Appl. Spectrosc. 1994. V.48. №11. P.131-1336.
2. Colodner D.C., Boyle E.A., Edmond J.M. // Anal. Chem. 1993. V.65. №10. P.1419-1425.
3. Haraldsson C., Lyven B., Pollak M., Scoog A. // Anal. Chim. Acta. 1993. V.284. №2. P.327-335.
4. Stroh A., Vollkopf U. // J. of Anal. Atom. Spectrom. 1993. V.8. P.35-40.
5. Inhat M., Gamble D., Gilchrist G. // Inf. J. Environ. Anal. Chem. 1993. V.53. №1. P.63-78.
6. Smith Ralph G. // Pittsburgh Conf. Anal. Chem. and Appl. Spectrosc. (Atlanta, March 8-12 th, 1993). Abstr. 1993. P.1205.
7. Cidu R., Farfani L., Shand P., Edmunds W.M., Van'tdack L., Gijbels R. // Anal. Chim. Acta. 1994. 296, №3. P.295-304.
8. Heumann K.G., Rottman L., Vogl J. // ICP Inf. Newslett. 1994. V.19. №11. P.724.
9. Haraldsson C., Pollak M., Ohman P. // J. Anal. Atom. Spectrom. 1992. V.7. №8. P.1183-1186.
10. Crain J.S., Mikesell B.L. // Appl. Spectrosc. 1992. V.46. №10. P.1498-1502.
11. Roehl R., Sasinos F., Gomez J. // ICP Inf. Newslett. // 1994. V.19. №11. P.724-725.

12. Hollenbach M., Grohs J., Mamich S., Kroft M., Denouyer E.R. // J. of Anal. Atom. Spectrom. 1994. V.9. №9. P. 927-933.
13. Gosseus J., Dams R. // J. of Anal. Atom. Spectrom. 1992. V.7. №8. P.1167-1171.
14. Beary E.B., Paubsen P. // J. Anal. Chem. 1993. V.65. №11. P.1602-1608.
15. Cousin H. // ICP Inf. Newslett. 1993. V.18. №11. P.708-709.
16. Stroh A. // Atom. Spectr. 1993. V.14. №5. P.141-143.
17. Stuhne-Sekales L., Xu S.X. // Analytical Biochemistry. 1993. V.205. P.278-289.
18. Zhao Z., Johes W.B., Tepperma N.K. // J. of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 1994. V.10. №4. P. 279-287.
19. Lu R.-L., Huang K.-Sh. // Anal. Chim. Acta. 1993. V.284. №1. P.181-188.
20. Alimonti A., Petrucci F., Santucci B., Cristaudo A., Caroli S. // Anal. Chim. Acta. 1995. V.306. №1. P.35-41.
21. Vollkopf U., Barnes K. // Atom. Spectrosc. 1995. №1/2. P.19-21.
22. Liorente I., Gomez M., Palacios M., Camara C. // ICP Inf. Newslett. 1996. V.21. №8. P.533-534.
23. Stroh A., Bea F., Moutero P.G. // Atom. Spectrosc. 1995. №1/2. P.7-11.
24. Smith B., Robinson J.J. // ICP Inf. Newslett. 1995. V.20. №12. P.894.
25. Jain J., Xie O., Kerrich R. // ICP Inf. Newslett. 1995. V.20. №12. P.885.
26. Longerich H.P., Jackson S.E., Jenner G.A., Fryer B.J. // Bull. Geol. Surv. Can. 1993. №451. P.37-38.
27. Houk R.S. // ICP Inf. Newslett. 1993. V.18. №10. P.608.
28. Marabini A., Passariello B., Quaresima S., Casciello A., Barbaro M. // ICP Inf. Newslett. 1993. V.19. №7. P. 426.
29. Gowing C.J., Potts P.J. // Bull. Geol. Surv. Can. 1993. №451. P.2021.
30. Lightfoot P.C., Doherty W. // Bull. Geol. Surv. Can. 1993. №451. P.36-37.
31. Jarvis I., Jarvis K. // Bull. Geol. Surv. Can. 1993. №451. P.26-27.
32. Schnetger B. // ICP Inf. Newslett. 1997. V.23. №1. P.64.
33. Liaw M., Jiang S. // J. of Anal. Atom. Spectrom. 1996. V.11. №8. P.555-560.
34. Swaidan Al. // Anal. Letter. 1994. V.27. №1. P.145-152.
35. Swaidan Al. // Anal. Letter. 1993. V.26. №1. P.141-146.
36. Griffin L.L., Hubbard D.A., Snyder M. // ICP Inf. Newslett. 1993. V.18. №9. P.559-560.
37. Swaidan Al. // Anal. Letter. 1992. V.25. №11. P.2157-2163.
38. Tyson J.F., Hanna Ch.P., DeCheke M.E., Ge H. // ICP Inf. Newslett. 1994. V.19. №11. P.739.
39. Kerl W., Becker J.C., Dietze H.-J., Betti M., Dannecker W. // ICP Inf. Newslett. 1997. V.23. №1. P.59.
40. Leloup C., Marty P., Dall'ava D., Perdereau M. // ICP Inf. Newslett. 1997. V.22. №11. P.805-806.
41. Henry R. // ICP Inf. Newslett. 1996. V.22. №3. P.206.
42. Crain J.S. // J. of Anal. Atom. Spectrom. 1992. V.7. №4. P.605-610.
43. Makinson P.R.. Determination of Technetium-99 in uranium dioxide powder. Symposium ICP-MS (Gatinburg, Oct. 1994). C 1287-94. Appendix II. P.056-058.
44. Blary E., Paulsen P. // Anal. Chem. 1995. V.67. №18. P.3193-3201.
45. Jakubowski N., Stuewer D. // ICP Inf. Newslett. 1997. V.23. №1. P.45.
46. Kogan V., Hinds M., Ramendik G. // Spectrochim. Acta. 1994. V.49B. №4. P.333-343.
47. Broekart J.A.S., Braundt R. // J. of Anal. Atom. Spectrom. 1994. V.9. №9. P.1063-1070.
48. Scholze H., Nickel H., Stephanowitz H., Fischer W. // 28th Colloq. Spectrosc. Int. (York, June 29 - July 4, 1993) – York, 1993. P.328-329.
49. Denoyer E.R., Ebenezer D.H., Debrah E., Tanner S.D. // Atom. Spectrosc. 1995. V.16. №1. P.1-6.
50. Shum S.C.K., Houk R.S. // Anal. Chem. 1993. V.65. №4. P.2972-2976.
51. Delves H.T., Campbell M.J. // J. of Anal. Atom. Spectrom. 1988. V.3. P.343.
52. Dean J.R., Munro S., Ebdon L., Crews H.M., Massey H.C. // J. of Anal. Atom. Spectrom. 1987. V.2. P.607.
53. Stroh. A., Vollkopf U., Brueckner P. // Atom. Spectrosc. 1994. V.15. №2.
54. Durrant S.F. // Analyst. 1992. V.117. №10. P.1585-1592.
55. Denoyer. E.R., Bruckner P., Debrah E. // Atom. Spectrosc. 1995. №1/2. P.12-15.
56. Nakamura. Y. и др. // Bunseci kagaku. 1996. V.42. №7. P.T113-T117.
57. Panday V.K., Beckev J.S., Dietze H.-J. // Atom. Spectrosc. 1995. №5/6. P.97-102.
58. Park C.J. // J. of Anal. Atom. Spectrosc. 1992. V.7. №4. P.641-645.
59. Tohnan Masanao // J. Tosoh. Res. 1993. V.37. №1. P.27-35.
60. Satzger R.D. // Anal. Chem. 1988. V.60. P.2500.
61. Takeda A.K., Kawaguchi T. // Analyst. 1991. V.116. №5. P.501-504.
62. 78. Denoyer E.R. Application of Plasma Sources Mass Spectrometry. 1991, The Royal Societe of Chemistry. 5 p.
63. Klinberger H., Beereu T., Van Borm W. // Spectrochim. Acta. 1994. V.49B. №2. P.171-184.
64. Chang C.-C., Jiang S.-J. // J. of Anal. Atom. Spectrom. 1997. V.12. №1. P.75-80.
65. Rayman M., Aboushakra F., Ward N. // J. of Anal. Atom. Spectrom. 1996. V.11. №1. P.61-68.